

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1865.

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. WURTZ ET VERDET.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME V.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1865

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LE THALLIUM,

PAR M. J.-EDMOND WILLM.

HISTORIQUE.

L'histoire du thallium pourrait en grande partie être tracée au moyen des documents qui ont été publiés dans les *Annales*; cependant, quelques particularités observées par les chimistes étrangers n'y ont pas trouvé place, et diverses publications qui intéressent sa découverte même n'y ont pas encore été analysées. Il ne nous a donc pas semblé superflu de consacrer quelques pages à cette histoire.

Au commencement de l'année 1861, M. W. Crookes (1) signala dans des dépôts sélénifères et tellurifères provenant des fabriques d'acide sulfurique de Tilkerode, dans le Harz, la présence d'un nouveau corps simple caractérisé par une belle raie verte lorsqu'on le porte dans la flamme du spectroscope. Cet élément, auquel M. Crookes donna le nom de *thallium* (2), fut alors considéré par lui comme appartenant au groupe du soufre, du sélénium et du tellure; il en avait

(1) *Chemical News*, t. III, p. 193 et 303; mars et mai 1861. — *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 211 et 289.

(2) Du grec θαλλός, rameau vert.

[illegible] échantillon de soufre [illegible]

[illegible] M. Crookes mélangeait le dép[illegible]
[illegible] la moitié de son poi[illegible]
[illegible] mélange; la masse refroidie [illegible]
[illegible] eau bouillante, et le liquid[illegible]
[illegible] ammoniaque et du sulfur[illegible]
[illegible] précipité ainsi obtenu [illegible]
[illegible] de potassium, il le dissolvai[illegible]
[illegible] la solution ainsi obtenu[illegible]
[illegible] ammoniaque, et la préci[illegible]
[illegible]. Le précipité ainsi form[illegible]
[illegible] comme le *métalloïde thal*[illegible]
[illegible] considérait encore que comm[illegible]

[illegible] choses en restèrent à ce point, lors-[illegible] M. Lamy, professeur de physique à la Fa-[illegible] observa, de son côté, la même [illegible] les boues des chambres de plomb [illegible] à Loos, où l'on fabriquait [illegible] combustion des pyrites belges. [illegible] à la Société impériale des [illegible] et des Arts de Lille (1), un morceau [illegible] en même temps qu'il signa-[illegible] fondamentales de cet élément, propriétés [illegible] les métaux proprement dits, et non [illegible] M. Lamy, toutefois, plein de con-[illegible] analyse spectrale, et con-[illegible] des deux produits, ne voulut point [illegible] nom nouveau et crut devoir adopter [illegible] par M. Crookes au corps qu'il [illegible]

(1) [illegible] de l'Agriculture et des Arts de Lille,

Cependant, M. Lamy, ayant eu connaissance que M. Crookes avait exposé du thallium à l'Exposition universelle de Londres, s'y rendit aussitôt; il importait, en effet, de comparer les deux produits si diversement caractérisés. Le 6 juin 1862, il fit voir à plusieurs membres de la Commission chimique, notamment à MM. Hofmann, Balard et Crookes lui-même, un lingot de thallium pesant 12 grammes; il fit connaître verbalement les principales propriétés et le mode de préparation de ce métal; il s'assura que le corps exposé par M. Crookes n'était pas du thallium, et que jusqu'alors on n'en avait pas encore reconnu le caractère métallique en Angleterre.

A quelque temps de là, le 19 juin suivant, M. Crookes publia de nouvelles recherches sur le thallium (1), dans lesquelles, sans faire mention de notre compatriote, il indiquait le caractère métallique de ce nouveau corps simple, ses propriétés principales et quelques-unes de ses combinaisons. Il disait bien l'avoir déjà obtenu à l'état métallique au mois de janvier de la même année, mais sa communication est du 19 juin, et, dès le 16 mai déjà, M. Lamy avait donné ses résultats à la Société impériale des Sciences de Lille, et il les complétait le 23 juin dans une communication à l'Académie des Sciences. Dans ces deux circonstances, il faisait ressortir d'une manière évidente le caractère métallique du thallium.

La date de la communication de M. Lamy à la Société de Lille établit d'une façon irrécusable sa priorité sur M. Crookes, en ce qui concerne la découverte de la nature du nouvel élément, et tranche le débat.

M. Crookes, et personne ne l'a contesté, a découvert le thallium, comme élément caractérisé par la raie verte qu'il produit dans le spectre; M. Lamy a fourni les premières

---

(1) *Roy. Soc. Proceed.*, t. XII, p. 150.

données précises sur la nature réelle de ce nouveau corps simple; c'est lui qui en a le premier reconnu le caractère métallique; c'est lui surtout qui, par une étude savante et étendue de ce nouveau métal, a indiqué la place qu'il doit occuper parmi les autres métaux, fixé son équivalent et fait connaître les principaux caractères de ses combinaisons. Le premier il a eu l'idée de ranger le thallium parmi les métaux alcalins, opinion que M. Dumas, dans son remarquable Rapport à l'Académie des Sciences, a mise hors de question par la discussion de l'ensemble de ses caractères. En effet, la Commission, avant de faire son Rapport, a voulu que la chaleur spécifique du thallium fût déterminée, ainsi que les caractères cristallographiques de ceux de ses composés qui pouvaient servir à classer ce métal parmi ses isomorphes. Les nouvelles études dont le thallium a été l'objet n'ont fait que confirmer ce premier jugement.

M. Crookes cependant, qui ne conteste plus le caractère métallique du thallium, le range toujours à côté du plomb; nous ne pouvons pas l'omettre dans cet exposé.

Indépendamment de MM. Lamy et Crookes, d'autres chimistes se sont encore occupés du thallium et de ses dérivés. M. Kuhlmann fils a fait connaître un grand nombre de sels organiques du thallium, M. Werther et M. Bœttger en ont décrit quelques sels et donné des méthodes d'extraction; M. Schœnbein s'est occupé de l'action de l'oxygène sur le thallium, M. Nicklès a décrit les combinaisons des chlorures et bromures de thallium avec l'éther.

Mon attention s'est portée principalement sur les chlorures, bromures et iodures, et sur les sels de peroxyde de thallium.

THALLIUM MÉTALLIQUE.

Propriétés physiques. — Le thallium présente tous les caractères d'un métal proprement dit, et celui dont il se rapproche le plus par ses propriétés physiques est le plomb :

dureté, densité, fusibilité, chaleur spécifique, couleur, en un mot, tous les caractères physiques du thallium pourraient le faire confondre avec ce métal avec lequel il partage en outre, comme on le verra plus loin, la propriété d'être déplacé par le zinc à l'état métallique; mais un caractère physique saillant du thallium, celui qui l'a fait découvrir et qui lui a valu son nom, qui le distingue nettement du plomb, est, outre la facilité avec laquelle il se volatilise, ainsi que ses combinaisons, la belle raie verte unique qui compose son spectre et la belle coloration verte qu'il communique à la flamme de l'alcool ou du gaz. Cette raie est douée d'un grand éclat, comparable à celui de la raie jaune du sodium, mais elle ne persiste généralement pas longtemps à cause de la volatilité du métal; sa place dans le spectre est environ à la 120me division de l'échelle micrométrique des spectroscopes (une ou deux divisions de plus ou de moins, suivant le prisme) et correspond au numéro 1442,6 de l'échelle spectrale de M. Kirchhoff; elle n'a pas de raie noire correspondante dans le spectre solaire, ce qui peut faire conclure à l'absence du thallium dans l'atmosphère solaire.

Ce caractère du thallium est extrêmement sensible et permet d'en reconnaître des quantités extrêmement minimes; suivant M. Lamy, il permet de reconnaître la présence de $\frac{1}{50000}$ de milligramme de thallium.

Suivant M. Nicklès (1), la présence du sodium masque la raie verte du thallium, ainsi que la coloration verte que ces combinaisons communiquent à la flamme.

M. W. Allen Miller (2) a aussi étudié le spectre du thallium, mais en se plaçant dans des conditions particulières; il faisait servir un fragment de thallium pur d'élec-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, p. 132.

(2) *Soc. Roy. London*, 15 janvier 1863. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 507.

trode dans la décharge d'un puissant appareil d'induction, et examinait le spectre formé par cette étincelle. Il remarqua alors qu'outre la raie verte caractéristique et outre les raies formées par l'air atmosphérique, on voit un certain nombre de raies nouvelles, parmi lesquelles cinq principales. Toutes ces raies sont très-visibles sur les bords et insensibles dans la partie médiane du spectre.

M. Miller pense que la complication du spectre du thallium est défavorable à l'opinion qui fait considérer ce métal comme appartenant au groupe des métaux alcalins. Cette manière de voir n'est pas assez justifiée.

Le thallium est très-mou, il se laisse couper avec une grande facilité, se laisse même rayer par l'ongle; sa coupure fraîche présente un éclat métallique très-brillant, analogue à celui de l'aluminium; mais elle se ternit très-rapidement, par suite de la facilité avec laquelle le thallium s'oxyde; il devient alors jaune ou brun à sa surface. Il tache le papier en noir bordé de jaune.

Le thallium est peu tenace, mais très-malléable; il se laisse laminer en feuilles très-minces, ayant seulement $\frac{1}{15000}$ de millimètre d'épaisseur.

La densité du thallium, à la température de la glace fondante, est égale à 11,862; elle est donc supérieure à celle du plomb qui est égale à 11,362. M. L. de la Rive (1) a trouvé 11,853 pour la densité du thallium fondu, en prenant pour unité l'eau à 11 degrés. Le métal, tiré en fil, n'avait plus qu'une densité de 11,808.

Sa chaleur spécifique a été déterminée par M. Regnault (2), qui l'a trouvée égale à 0,03355; il avait opéré sur 126^{gr},06 de métal, et ce nombre est la moyenne de deux expériences. Cette chaleur spécifique est à peu de

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 588.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 887; 15 décembre

chose près égale à celle du plomb, 0,0314. La chaleur spécifique ainsi trouvée est probablement un peu trop forte, par suite de la formation d'une certaine quantité d'oxyde qui, en se dissolvant dans l'eau, doit dégager de la chaleur et augmenter ainsi la valeur trouvée pour la capacité calorifique. Le nombre trouvé par M. Lamy est 0,0325 ; ce chimiste avait opéré sur 262 grammes et sur 327 grammes de métal.

Le point de fusion du thallium est situé à 290 degrés (à 288 degrés d'après M. Crookes). Ce métal est donc plus fusible que le plomb ; on peut le fondre dans un bain d'acide sulfurique, ce qui n'a pas lieu pour le plomb. Par le refroidissement du thallium fondu, celui-ci se solidifie en prenant une texture cristalline ; aussi le thallium fondu fait-il entendre un cri analogue à celui de l'étain lorsqu'on le plie.

Le thallium et ses combinaisons sont diamagnétiques, à peu près comme le bismuth ; il paraît être mauvais conducteur de la chaleur.

Sa conductibilité électrique a été déterminée par M. L. de la Rive (1) et par MM. Matthiessen et Vogt (2). D'après M. de la Rive, la conductibilité du thallium est, en moyenne, égale à 8,64, à la température de 12 degrés, celle de l'argent étant 100, et celle du mercure 1,63. Cette conductibilité décroît de $t \times 0,0038$ pour une élévation de température de t degrés.

MM. Matthiessen et Vogt expriment la conductibilité du thallium à t degrés par la formule

$$9,163 - 0,036894\,t + 0,0000681\,04\,t^2$$

Propriétés chimiques. — Le thallium, par ses propriétés chimiques, se rapproche principalement des métaux alca-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LVI, p. 588.
(2) *Poggendorff's Annalen,* t. CXVIII, p. 257.

lins. Quelques-uns de ses caractères cependant tendraient, au premier abord, à le placer à côté du groupe du plomb. Je discuterai plus loin ces différents caractères, et l'on verra quelles conclusions on peut en tirer.

Le thallium est un métal très-oxydable, et sous ce rapport il se range immédiatement à la suite des métaux alcalins; néanmoins il s'isole très-facilement à l'état métallique. Conservé à l'air libre, il devient noir à la surface; cette oxydation est très-rapide si on le chauffe au contact de l'air. Mis en présence de l'eau, il ne paraît pas la décomposer, mais il s'empare très-facilement de l'oxygène que cette eau tient en dissolution; aussi une eau dans laquelle on a laissé séjourner un morceau de thallium présente-t-elle une réaction fortement alcaline. Conservé sous l'eau, le thallium reste longtemps brillant, à cause de la solubilité de son oxyde; mais si l'oxydation est arrivée assez loin, le métal se recouvre d'une couche jaune de protoxyde ou même d'une couche noire de peroxyde.

L'eau dans laquelle on conserve le thallium est très-propre à mettre en relief une grande partie des propriétés chimiques de ce métal. On peut hâter sa dissolution, à l'état d'oxyde, en élevant la température de l'eau et en y faisant passer un courant d'oxygène.

Le thallium décompose l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique en dégageant de l'hydrogène; en opérant avec de l'acide sulfurique concentré, cette dissolution est très-rapide.

Le thallium décompose énergiquement l'acide nitrique, en donnant des aiguilles blanches de nitrate de thallium assez peu soluble dans l'eau froide.

L'acide chlorhydrique concentré ne dissout le thallium que difficilement.

Le thallium s'unit directement au soufre et au sélénium, ainsi qu'au chlore, au brome et à l'iode. Il se combine pareillement au phosphore.

Souvent le thallium fondu contient du soufre, il est alors beaucoup plus dur que le thallium pur, et offre quelquefois assez de résistance au couteau.

L'équivalent du thallium a été déterminé par M. Lamy, en analysant le sulfate de thallium. Le nombre auquel s'est arrêté ce savant est 204. M. Crookes de son côté est arrivé au nombre 203 qui en est très-rapproché. En partant de la chaleur spécifique du thallium, qui est sensiblement la même que celle du plomb, on arrive à la moitié de ce nombre, c'est-à-dire 102 (1).

J'ai fait plusieurs tentatives pour déterminer directement l'équivalent du thallium, en dosant la quantité d'hydrogène dégagée par l'action de ce métal sur l'acide sulfurique; mais les difficultés d'exécution inhérentes au dosage *exact* de l'hydrogène, jointes à l'équivalent élevé du thallium, m'ont fait abandonner cette méthode. Je n'ai pas été plus heureux en cherchant à déterminer la quantité de zinc nécessaire pour remplacer le thallium.

Le thallium donne deux classes de composés : dans l'une d'elles il est monoatomique, dans l'autre il est triatomique, et il passe assez facilement de l'une à l'autre.

Le thallium forme des alliages avec la plupart des métaux. Ces alliages sont encore peu étudiés. Le mercure dissout très-rapidement le thallium, et donne un amalgame qui est très-oxydable.

M. Lamy a produit différents alliages de thallium; celui correspondant à l'alliage fusible de d'Arcet ne jouit pas de propriétés semblables.

L'alliage de 4 parties de thallium pour 1 d'antimoine est

---

(1) En adoptant les nouveaux poids atomiques, qui donnent pour le produit moyen de la chaleur spécifique par le poids atomique le nombre 6,5, on trouve pour le poids atomique du thallium le nombre 204, qui se confond avec son équivalent, tandis que pour le plomb, le poids atomique est double de l'équivalent.

plus dur, mais aussi plus altérable à l'air que les caractères d'imprimerie.

Dans les alliages de cuivre et de thallium, d'aluminium et de thallium, l'affinité entre ces métaux est très-faible. (M. Lamy, *Leçon professée à la Société Chimique de Paris*, t. IV, p. 248.)

Le thallium est déplacé de ses combinaisons par le zinc; le thallium ainsi précipité est cristallisé et ressemble beaucoup au plomb mis en liberté dans les mêmes circonstances. L'étain et le fer ne déplacent pas le thallium.

Les combinaisons thalliques soumises à l'influence d'un courant électrique se décomposent facilement en produisant un dépôt de thallium métallique au pôle négatif.

Le thallium, ainsi que la plupart de ses combinaisons, est volatil, surtout dans un courant de gaz.

Préparation du thallium. — On obtient facilement le thallium métallique en le précipitant soit par le zinc, soit sous l'influence d'un courant électrique, ou encore en se servant de ces deux moyens combinés.

En décomposant l'oxalate de thallium par la chaleur, on obtient, comme je le ferai voir plus loin, du thallium métallique fondu très-pur. Ce moyen est très-recommandable.

On l'obtient encore en fondant ensemble un sel de thallium, par exemple le chlorure, avec du flux noir ou avec du cyanure de potassium et du chlorure de sodium comme fondant. La réduction se fait avec beaucoup de facilité et, en cassant le creuset, on obtient un culot de thallium fondu. Il faut éviter soigneusement, en opérant ainsi, la présence de sulfate de thallium ou de tout autre sulfate dans le mélange, si l'on veut que le thallium obtenu soit exempt de soufre; la présence de celui-ci dans le thallium se reconnaît facilement à ce que le métal est plus dur, et à ce qu'il donne de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique.

On peut aussi soumettre à la fusion, dans un creuset de

fer, le thallium précipité par le zinc, lavé et exprimé, et promener pendant ce temps à sa surface un courant de gaz hydrogène. Dans ce cas, le thallium ressemble tout à fait à du mercure; on le coule alors dans une lingotière ou dans de l'eau froide, si on veut l'avoir grenaillé.

Pour obtenir le thallium dans un grand état de pureté, il faut redissoudre le thallium obtenu par une première fusion, dans l'acide sulfurique, filtrer la liqueur après l'avoir étendue d'eau (on sépare ainsi un peu de sulfate de plomb), puis on précipite par un courant d'hydrogène sulfuré (ce dernier ne précipite pas le thallium de ses solutions acides); on élimine ainsi tous les métaux qui, comme le cuivre, le mercure, peuvent se trouver dans la liqueur. Après filtration, s'il y a lieu, on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique; celui-ci précipite à l'état de chlorure la majeure partie du thallium, et on lave ce chlorure avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide sulfurique. En séchant ensuite ce chlorure et en le réduisant par du flux noir, on a du thallium métallique dans un grand état de pureté.

Le chlorure de thallium étant lavé doit se dissoudre entièrement dans l'eau régale.

Je reviendrai plus loin sur la marche à suivre pour extraire le thallium ou ses combinaisons des boues des chambres de plomb.

Propriétés physiologiques. — D'après les recherches de M. Lamy (1), les combinaisons du thallium sont très-vénéneuses; les accidents qu'il occasionne sont une vive douleur dans les intestins avec des élancements semblables à des secousses électriques, puis tremblement, et enfin paralysie des membres inférieurs.

On doit aussi à M. Paulet (2) des expériences relatives à

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 24 août 1863.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 septembre 1863.

l'action du thallium sur l'économie; suivant ce savant, le thallium exerce une action toxique beaucoup plus énergique que le plomb. Donné à faible dose, il tue au bout de quelques jours en produisant un ralentissement dans la respiration. A forte dose (1 gramme de carbonate de thallium, pour un lapin), il tue après quelques heures.

M. Crookes de son côté n'a pas remarqué que le thallium produisît des effets toxiques particuliers; il dit même en avoir avalé accidentellement quelques centigrammes sans que ce fait lui eût occasionné des accidents.

Les recherches de M. Lamy et de M. Paulet démentent complétement l'opinion de M. Crookes.

On retrouverait aisément le thallium dans une expertise médico-légale, en faisant usage du spectroscope et en isolant le métal à l'état de chlorure ou d'iodure.

Les combinaisons thalliques colorent la peau en blanc et la racornissent.

OXYDES DE THALLIUM.

Le thallium forme avec l'oxygène deux oxydes bien définis, un protoxyde qui a pour composition TlO et un peroxyde TlO^3. Ces deux oxydes présentent des caractères basiques, surtout le premier, qui offre beaucoup d'analogie avec les oxydes des métaux alcalins proprement dits; le second a des affinités basiques très-faibles, mais donne néanmoins quelques sels relativement stables, très-bien caractérisés. On fait passer avec une assez grande facilité les combinaisons *thalleuses* à l'état de combinaisons *thalliques*; quant à la transformation inverse, elle se fait encore plus facilement.

Un grand nombre d'agents oxydants transforment l'oxyde thalleux ou ses combinaisons en oxyde thallique; tels sont les bioxydes de baryum et de plomb, le chlore, l'acide hypochloreux et les hypochlorites, l'eau régale, le peroxyde de manganèse, le permanganate de potasse.

L'acide nitrique n'opère que difficilement cette oxydation ; l'oxyde rouge de mercure, le sublimé corrosif, sont inactifs.

Tous les agents réducteurs transforment rapidement le peroxyde de thallium en protoxyde ; l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, produisent cet effet instantanément, ainsi que le protochlorure d'étain ; l'acide arsénieux, l'acide oxalique,..., plus lentement et à l'ébullition.

M. Crookes a mis en avant l'existence d'un *acide thallique* (*Chemical News*, juillet 1862) (1) soluble dans l'eau et cristallisable, se formant par l'action du permanganate de potasse sur un sel de thallium, ou par l'action du nitrate de potasse fondu sur l'oxyde de thallium. J'ai cherché à reproduire ce composé, mais, de même que M. Lamy, je suis arrivé à un résultat négatif.

Protoxyde de thallium, TlO. — L'étude de ce composé a été faite d'une manière très-habile par M. Lamy ; j'en rappellerai les principales propriétés et les modes de production.

L'oxyde de thallium est soluble et possède une forte réaction alcaline qui se manifeste déjà avec de l'eau dans laquelle on a conservé du thallium pendant quelque temps. Sa solution possède un grand nombre des caractères de la potasse ; lorsqu'on la concentre, elle manifeste comme elle une odeur très-prononcée de lessive ; elle déplace les oxydes métalliques de leurs sels et absorbe avidement l'acide carbonique de l'air. Mais ce qui le distingue nettement de la potasse, c'est la propriété qu'il possède de précipiter par l'hydrogène sulfuré et par un certain nombre d'autres réactifs (voir plus loin : *Caractères des sels thalleux*).

Le protoxyde de thallium est cristallisable en longues aiguilles prismatiques, d'un blanc jaunâtre ; à cet état il est hydraté, mais il perd facilement son eau et devient anhydre ;

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 392.

il est alors noir. Il fond vers 300 degrés en un liquide jaune foncé qui se prend par le refroidissement en une masse jaunâtre faisant corps avec le verre; dans le fait celui-ci s'attaque profondément. Cette attaque a aussi lieu, quoique bien moins profondément, lorsque l'on fait bouillir longtemps la solution de l'oxyde dans des vases de verre.

Le protoxyde de thallium hydraté perd son eau peu au-dessus de 100 degrés et se transforme en oxyde noir; quand après cela on le traite de nouveau par l'eau, une partie jaunit et se dissout, tandis qu'une autre portion se dissout beaucoup plus difficilement. Il reste ordinairement un résidu insoluble; celui-ci est formé par du peroxyde résultant de l'oxydation du protoxyde, car celui-ci possède un grande tendance à absorber l'oxygène de l'air.

L'oxyde de thallium séché dans le vide se dissout dans l'alcool absolu et donne naissance à un composé que M. Lamy a nommé *alcool thallique*, et qui correspond à l'éthylate de potassium $C^4H^5KO^2$. Ce composé est liquide et d'une densité considérable (1).

On prépare l'oxyde de thallium en chauffant le thallium à l'air vers 100 degrés et le plongeant alors dans de l'eau; en répétant cette opération un certain nombre de fois, on forme des quantités notables d'oxyde.

On peut aussi décomposer exactement le sulfate de thallium par de l'eau de baryte à l'ébullition, et évaporer la solution filtrée; celle-ci fournit des cristaux d'oxyde mélangé de carbonate si l'évaporation a eu lieu au contact de l'air. On peut encore l'obtenir en décomposant l'oxalate de thallium par la chaux.

J'ai obtenu accidentellement deux cristaux assez volumineux qui se sont déposés au sein d'une solution d'oxyde de thallium. Ces cristaux appartiennent au système du

---

(1) M. Lamy, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 395; et 4e série, t. III, p. 373.

prisme rhomboïdal droit. J'ai soumis l'un d'eux à l'analyse en le dissolvant dans l'eau après l'avoir pulvérisé (la solution était très-alcaline), l'additionnant d'acide chlorhydrique (il n'y a pas eu trace d'effervescence) et titrant au moyen d'une solution de permanganate de potasse (correspondant à $0^{gr},03906$ de thallium, ou à 0,04059 d'oxyde par 1 centimètre cube).

Le poids du corps était de $0^{gr},138$, et il a fallu très-exactement 3 centimètres cubes de liqueur titrée, en sorte que le cristal renfermait $3 \times 0,4059$ d'oxyde de thallium égale 0,1218, soit 88,3 pour 100 et, en attribuant le reste 11,7 à l'eau, on a les chiffres correspondant à un hydrate

$$TlO, 3HO = \left.\begin{matrix} Tl \\ H \end{matrix}\right\} O^2, \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Celui-ci exige

$$\left.\begin{matrix} TlO = 88,7 \\ HO = 11,3 \end{matrix}\right\} 100,0$$

Le cristal avait d'abord perdu 3 milligrammes par son exposition à 100 degrés; on n'a pas continué cette dessiccation pour ne pas absorber d'acide carbonique et afin de pouvoir être sûr de n'avoir pas affaire à un carbonate; en outre, le dosage de l'eau eût été, par cela même, défectueux.

PEROXYDE DE THALLIUM, TlO^3.

On a vu que l'oxyde de thallium brunit facilement à l'air. D'après M. Schœnbein (1), cette oxydation n'est pas produite par l'oxygène ordinaire, mais seulement par l'ozone. L'expérience se fait aisément en plongeant dans un flacon d'oxygène ozonisé une bande de papier imprégnée d'oxyde ou de carbonate de thallium; on voit cette bande brunir très-rapidement. Un grand nombre d'agents

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 35; 26 octobre 1864.

oxydants, le chlore humide, l'acide hypochloreux, le permanganate de potasse, opèrent presque tous cette suroxydation; l'acide nitrique ne produit rien de semblable. D'un autre côté, l'eau oxygénée opère la réduction du peroxyde de thallium. D'après mes observations, cette réduction n'a lieu que lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange, il se dégage alors des torrents d'oxygène et il se précipite du protochlure de thallium. D'après M. Schœnbein, au contraire, cette réduction est immédiate et accompagnée de la formation d'un oxyde jaune intermédiaire correspondant peut-être à un sesquioxyde. Il est clair, d'après cela, que l'eau oxygénée mise en présence du protoxyde de thallium doit le laisser intact. Quand on met du thallium métallique dans de l'eau oxygénée, il brunit bientôt, et cette coloration est immédiatement suivie d'un dégagement de gaz, car le peroxyde de thallium qui s'était formé d'abord se réduit au contact de l'excès d'eau oxygénée.

Le peroxyde de thallium est brun ou noir; dans le premier cas, il est hydraté; dans le second cas, au contraire, il est anhydre. Le peroxyde tel qu'il se précipite par l'addition d'un alcali au perchlorure de thallium est brun; mais généralement celui qui est mis en liberté par l'action de l'eau sur les sels instables de peroxyde, notamment sur le chloramidure, est noir. L'hydrate brun ne perd toute son eau qu'à une température élevée, mais alors aussi il se réduit en partie à l'état de protoxyde; en effet, si on le lave après cette dessiccation, on remarque que les eaux de lavage sont alcalines, ce qui n'avait pas lieu avant la dessiccation. Cette décomposition s'effectue déjà à 100 degrés; elle est accompagnée d'une absorption d'acide carbonique de l'air par le protoxyde formé. L'oxyde brun se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique. Si on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré, il dégage du chlore, suivant M. Lamy. Les autres acides ne le dissolvent que

beaucoup plus difficilement, et seulement lorsqu'ils sont concentrés. Cette dissolution a lieu souvent avec dégagement d'oxygène; on peut même, comme l'a constaté M. Lamy (1), dégager tout l'oxygène que le peroxyde contient en plus du protoxyde, en le chauffant longtemps avec de l'acide sulfurique; cette circonstance explique pourquoi le sulfate de peroxyde de thallium que l'on obtient par dissolution directe est toujours mélangé d'une quantité plus ou moins considérable de sulfate de protoxyde, et c'est ce qui rend l'étude de ces combinaisons très-difficile.

Le peroxyde de thallium ne se combine pas aux alcalis. Chauffé avec une dissolution concentrée de sel ammoniac, il s'y dissout totalement en dégageant de l'ammoniaque. Si l'on étend ensuite d'eau la dissolution, celle-ci se trouble en mettant de nouveau de l'oxyde en liberté; il se forme dans ce cas, comme on le verra plus loin, une combinaison particulière de perchlorure de thallium et d'ammoniaque, analogue au chloramidure de mercure.

Le peroxyde de thallium sec et chauffé dans un courant de gaz ammoniac, l'absorbe en assez grande quantité, mais sans s'y combiner; ce n'est qu'une absorption physique. Il n'y a pas non plus de réduction, au moins celle-ci n'est-elle pas plus forte que par l'action de la chaleur seule.

L'acide sulfureux réduit instantanément le peroxyde de thallium en donnant du sulfate de protoxyde.

L'acide oxalique ajouté à du peroxyde de thallium ne le réduit pas immédiatement; il se forme d'abord un corps blanc fort peu soluble qui est un oxalate de peroxyde, mélangé d'oxalate de protoxyde; mais en continuant à chauffer, la réduction est complète, et il se dégage de l'acide carbonique.

L'acide tartrique réduit aussi le peroxyde de thallium;

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 398.

il se dégage de l'acide carbonique et on obtient une liqueur claire qui ne contient plus que du protoxyde à l'état de tartrate et de formiate; en évaporant à consistance sirupeuse, ces deux sels, qui sont très-solubles, cristallisent.

L'acide arsénieux réduit aussi le protoxyde de thallium, en donnant de l'arséniate de protoxyde.

Le peroxyde de thallium anhydre est noir, très-dense; il se dépose beaucoup plus facilement que l'oxyde brun, et son lavage est beaucoup plus rapide. Il est beaucoup plus difficile à dissoudre dans les acides. Cet oxyde, soumis à une chaleur rouge, se réduit rapidement en donnant une grande quantité de gaz oxygène qui se dégage avec ébullition.

L'oxyde noir de thallium se produit comme on l'a vu par l'oxydation directe du thallium à la température de sa fusion.

Lorsque l'on traite par l'eau le chloramidure de thallium, il se précipite de l'oxyde noir. Cette réaction est exprimée par l'équation

$$TlCl^3, 3\,AzH^3 + 3\,HO = 3\,AzH^4Cl + TlO^3.$$

Pour obtenir l'oxyde brun de thallium, on peut suivre différentes marches; on l'obtient :

1° En précipitant une dissolution de perchlorure de thallium par la potasse ou par l'ammoniaque; dans ce dernier cas, il faut précipiter à l'ébullition, sans quoi une portion resterait dissoute :

$$TlCl^3 + 3KHO^2 = 3\,KCl + TlO^3 + 3HO.$$

Il est bon dans tous les cas d'opérer à chaud, pour que le précipité se réunisse et se lave aisément; à froid il est floconneux et se dépose très-lentement.

L'acide tartrique empêche complétement la précipitation du peroxyde de thallium par l'ammoniaque, même à l'ébullition, mais non par la potasse. Comme d'autres matières

organiques que l'acide tartrique pourraient se trouver dans le même cas, il sera donc toujours préférable d'employer la potasse pour opérer la précipitation.

2° En précipitant le sesquichlorure de thallium par la potasse : dans ce cas on obtient du peroxyde et du protochlorure ainsi que le montre l'équation

$$Tl^4Cl^6 (1) + 3KHO^2 = 3TlCl + TlO^3 + 3KCl + 3HO.$$

Dans ce cas, le peroxyde est difficile à laver, et il vaut mieux, lorsque l'on a affaire à du sesquichlorure, le transformer d'abord en perchlorure, en le traitant par l'eau régale et le précipitant seulement ensuite par la potasse.

3° En faisant passer un courant de chlore dans une solution d'un sel de thallium additionné de potasse ou d'un carbonate alcalin. Cette formation est exprimée par l'équation

$$\underbrace{S^2O^8Tl^2}_{\text{Sulfate de protoxyde de thallium.}} + 6\underbrace{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Potasse.}} + 4Cl = \underbrace{S^2O^8K^2}_{\text{Sulfate de potasse.}} + 4KCl + 6HO + 2\underbrace{TlO^3}_{\text{Peroxyde de thallium.}}.$$

Cette manière de procéder est préférable aux précédentes, parce que le peroxyde ainsi obtenu est exempt de protoxyde si l'on a fait passer assez de chlore.

4° On obtient un mélange de peroxydes de thallium et de manganèse en ajoutant à de l'oxyde de thallium, ou à du sulfate de protoxyde, du permanganate de potasse :

$$3TlO + 2Mn^2KO^8 = 3TlO^3 + 4MnO^2 + 2KO.$$

SULFURE DE THALLIUM.

Les sels de protoxyde de thallium ne sont précipités par l'hydrogène sulfuré qu'en solutions alcalines ; ce caractère

---

(1) *Voir* aux chlorures, p. 33, les raisons qui m'ont porté à doubler la formule du sesquichlorure.

distingue nettement le thallium du plomb dont le sulfure est insoluble dans les acides et permet de séparer très-facilement ces deux métaux. Ce caractère range le thallium dans le groupe *analytique* du fer.

Le sulfure de thallium est noir; il s'agrége très-facilement par l'ébullition, au point de former une masse compacte dure. Exposé à l'air, il s'oxyde avec une grande rapidité; sans cette circonstance, ce composé se prêterait très-bien au dosage du thallium, car c'est de tous les composés de ce métal le plus insoluble dans l'eau.

Le sulfure de thallium est fusible et se prend, par le refroidissement, en une masse noire cristalline assez dure et d'une densité égale à 8 environ (M. Lamy). — Le sulfure de thallium se dissout aisément dans les acides sulfurique et azotique, plus difficilement dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfure de thallium est insoluble dans les sulfures alcalins.

J'ai tenté de doser le thallium en fondant le sulfure, lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et séché dans le vide avec un excès de soufre; mais cette méthode, qui réussit très-bien pour certains métaux, n'est pas applicable au dosage du thallium, car pour chasser tout le soufre, on est obligé de chauffer assez fort pour volatiliser une partie du sulfure : on n'obtient pas de poids constant.

Lorsque l'on ajoute de l'hydrogène sulfuré à un sel de peroxyde de thallium, il y a réduction de celui-ci et précipitation de soufre et de sulfure de thallium.

SÉLÉNIURE DE THALLIUM.

Ce composé, étudié par M. Kuhlmann fils (1), s'obtient en lames grisâtres brillantes qui se ternissent par la dessiccation, lorsque l'on fait passer un courant d'acide sélénhydrique dans une solution de carbonate de thallium. Ce

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 22 avril 1864.

composé se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique et est transformé en séléuite par l'action de l'acide azotique. Il est fusible à 340 degrés.

CHLORURES DE THALLIUM.

Le thallium forme avec le chlore plusieurs combinaisons ; l'une, qui a pour formule $Tl\,Cl$, correspond au protoxyde, l'autre, $Tl\,Cl^3$, correspond au peroxyde : ces deux chlorures peuvent en outre se combiner l'un à l'autre et former un chlorure $Tl\,Cl^3, 3Tl\,Cl = Tl^4\,Cl^6$, ayant la composition d'un sesquichlorure, et probablement un autre, $Tl\,Cl^3, Tl\,Cl = Tl^2\,Cl^4$, correspond à un bichlorure. Différentes raisons, que je développe plus bas, m'ont fait penser que ces derniers chlorures devront être envisagés comme des chlorures doubles.

Quand on soumet le thallium à l'action du chlore, ce métal n'est attaqué que lentement à froid ; mais à une température élevée, vers 300 degrés, la combinaison se fait avec ignition et il se forme un liquide jaune brunâtre qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'un jaune pâle ; le chlorure produit dans cette circonstance est, suivant les expériences de M. Lamy, le chlorure $Tl^2\,Cl^3$. Ce chlorure peut absorber une nouvelle quantité de chlore et se transformer en bichlorure $Tl^2\,Cl^4$. Il y a cependant possibilité de faire absorber au thallium une proportion de chlore plus considérable, et de le transformer en un chlorure supérieur, $Tl\,Cl^3$. Tous ces chlorures étant portés à une température élevée, perdent du chlore et leur composition se rapproche alors de celle du protochlorure.

PROTOCHLORURE DE THALLIUM, $Tl\,Cl$.

Lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble à une solution de thallium à l'état de protoxyde, on obtient un précipité blanc, caillebotté, très-dense et ressemblant parfaitement, au premier coup d'œil,

à du chlorure d'argent. Il s'en distingue par son inaltérabilité (qui n'est pourtant pas absolue) à la lumière, par sa presque insolubilité dans l'ammoniaque, et par sa solubilité dans l'eau bouillante. Il exige environ 50 parties d'eau à 100 degrés pour se dissoudre (52,5 parties, suivant M. Crookes); à froid, il en exige près de 300 parties, il est insoluble dans l'alcool; sa densité, à l'état fondu, est 7 fois plus forte que celle de l'eau. Il fond avec une grande facilité.

La solution traitée, en présence de l'acide chlorhydrique, par le permanganate de potasse décolore ce réactif, et le protochlorure se transforme entièrement en perchlorure; d'autres agents produisent cette transformation, mais plus lentement; je l'ai constatée avec les bioxydes de plomb et de baryum; l'oxyde mercurique et le chlorure mercurique ne produisent rien de semblable.

L'analyse de ce chlorure a été faite par M. Lamy.

Chloroplatinate de thallium. — Le chlorure de thallium forme avec le bichlorure de platine une combinaison définie, correspondante au chloroplatinate de potassium. Il se précipite à l'état d'une poudre d'un jaune pâle, lorsque l'on ajoute une solution de chlorure de platine à un sel de protoxyde de thallium. Ce composé, comme celui de potassium, se décompose par la chaleur; d'après M. Kuhlmann fils, il reste un résidu de thallium et de platine, à l'état d'alliage, tandis qu'il se dégage du chlore entraînant du thallium.

Ce composé est le moins soluble de tous les chloroplatinates alcalins. Voici en effet, suivant M. Crookes, la solubilité de ces sels doubles :

	Eau	
	à 15°	à 100°
	parties.	parties.
1 p. de chloroplatinate de potassium exige.	108	19
» d'ammonium......	150	80

	Eau à 15° parties.	Eau à 100° parties.
1 p. de chloroplatinate de rubidium exige.	740	157
» de césium........	1308	261
» de thallium.	15585	1948

PERCHLORURE DE THALLIUM.

Lorsque l'on traite le protochlorure de thallium par le chlore, en ne le chauffant pas au delà de son point de fusion, il se forme un liquide de couleur ambrée qui devient incolore par le refroidissement, et qui prend un aspect cristallin. Ce chlorure est extrêmement hygrométrique. J'ai essayé de l'obtenir pur, soit en suivant la marche ci-dessus, indiquée par M. Lamy, soit en traitant le protochlorure par l'eau régale; dans les deux cas, on obtient une masse déliquescente qu'il n'est pas possible de dessécher, même dans le vide sec; une chaleur peu élevée suffit déjà pour en dégager du chlore, aussi ai-je renoncé à faire l'analyse de ce composé.

Traité par la potasse, il donne un abondant précipité brun de peroxyde de thallium; et si l'on ajoute assez d'alcali, il ne reste pas de thallium en dissolution, comme cela a lieu avec les chlorures intermédiaires. On est donc fondé à admettre que l'on a affaire, dans ce cas, au trichlorure de thallium $Tl\,Cl^3$, correspondant au peroxyde $Tl\,O^3$.

On obtient facilement ce perchlorure en traitant par le chlore une dissolution de protochlorure de thallium, ou bien simplement ce sel en suspension dans un peu d'eau; il ne tarde pas à se dissoudre complétement. M. Werther (1) prépare ce chlorure en traitant par le chlore le thallium sous l'eau et en chassant l'excès de chlore par un courant d'acide carbonique. Il a ainsi obtenu une masse cristalline

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 385; 1864, n° 7.

composée de prismes assez volumineux, auxquels il assigne la composition

$$Tl\,Cl^3 + H^2O^2;$$

ce composé retient encore de l'eau à 60 degrés et commence déjà à perdre du chlore à cette température, et à se transformer en chlorures intermédiaires.

Lorsque l'on dissout le peroxyde de thallium dans l'acide chlorhydrique, il n'y a pas de dégagement de chlore si l'on opère à froid, et l'on obtient des aiguilles chatoyantes blanches, d'un caractère assez problématique ; elles ne se forment qu'en petite quantité, car la majeure partie de l'oxyde se dissout entièrement ; si l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique à l'acide chlorhydrique, ces aiguilles blanches ne se forment pas.

Quand le perchlorure de thallium est exempt d'un excès d'acide, il se décompose en partie par l'eau, en donnant du peroxyde et de l'acide chlorhydrique ; ce dernier, ainsi mis en liberté, empêche le reste du chlorure de se décomposer.

D'après M. Werther, ces aiguilles cristallines, obtenues par la décomposition du peroxyde de thallium par l'acide chlorhydrique, renferment 30,60 pour 100 de perchlorure de thallium et 69,30 pour 100 de protochlorure.

Il y aurait donc réduction partielle du peroxyde. Je ferai remarquer que si l'on divise les nombres de M. Werther respectivement par les équivalents du perchlorure et du protochlorure de thallium, on arrive aux rapports $TlCl^3$, $3TlCl$ qui présentent la composition du sesquichlorure de thallium, dont toutefois il ne possède pas les caractères.

Peut-être, après tout, n'a-t-on pas affaire dans ce cas à un composé défini. Cette question reste indéterminée.

CHLORAMIDURE DE THALLIUM.

Lorsque l'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de perchlorure de thallium, on obtient un précipité brun de

peroxyde de thallium ; mais si l'on ajoute préalablement au perchlorure une solution de sel ammoniac, il n'y a pas de précipitation à froid ; seulement, si on vient à chauffer, le précipité se forme peu à peu en commençant par un nuage brun et en finissant par remplir toute la solution et par s'attacher énergiquement aux parois du vase. Si l'on a affaire à des solutions concentrées et froides, on obtient un abondant précipité cristallin blanc, assez dense et se transformant, si on le chauffe, en une poudre brun-noirâtre de peroxyde de thallium.

Si l'on fait bouillir une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque avec du peroxyde brun de thallium, on remarque un dégagement d'ammoniaque, et lorsque, par l'évaporation, la majeure partie de l'eau est éliminée, tout le peroxyde se dissout et forme une solution incolore et limpide : si on veut l'étendre d'eau, elle se trouble instantanément, en remettant du peroxyde de thallium en liberté ; mais on peut l'étendre sans inconvénient avec de l'eau chargée de sel ammoniac. Lorsqu'à une pareille solution on ajoute de l'ammoniaque, celle-ci y produit un précipité abondant qui fait prendre la liqueur presque en masse. Ce précipité est le même que celui que j'ai déjà mentionné plus haut.

Pour le recueillir, on y ajoute une quantité un peu notable d'eau ammoniacale, et on laisse déposer, puis on décante la liqueur surnageante ; on remet le dépôt avec de nouvelle eau ammoniacale, et ainsi plusieurs fois de suite, afin de dissoudre tout le sel ammoniac libre qui a pu être entraîné dans la précipitation du composé blanc. Lorsque l'on juge ce lavage assez avancé, on commence un second lavage à l'alcool légèrement ammoniacal, puis à l'alcool absolu pur, et enfin on laisse égoutter le précipité et on le porte sous la machine pneumatique, en présence d'un vase contenant de l'acide sulfurique ; le précipité, étant lavé à l'alcool, se dessèche très-rapidement et fournit une poudre

friable blanche (quelquefois légèrement colorée, par suite d'un commencement de décomposition) et inaltérable à l'air sec.

Le chloramidure de thallium prend encore naissance par l'action du gaz ammoniac sec ou par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le perchlorure de thallium. Pour réaliser cette combinaison, j'ai mis du perchlorure de thallium, en partie altéré par la dessiccation, dans un ballon dans lequel j'ai dirigé un courant de chlore sec, en chauffant légèrement; après avoir chassé par un courant d'air l'excès de chlore, j'ai fait passer du gaz ammoniac sec dans le ballon, et bientôt tout l'intérieur du ballon s'est recouvert d'un corps blanc, qui n'est autre que le chloramidure; cette combinaison se fait avec élévation de température.

Lorsque l'on ajoute une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu à du perchlorure de thallium mélangé d'alcool, les liquides s'échauffent et il se produit instantanément un précipité blanc très-abondant; c'est la meilleure marche à suivre pour obtenir ce produit.

En présence de l'eau, cette poudre se décompose immédiatement en mettant du peroxyde de thallium noir violacé (anhydre) en liberté, tandis qu'il reste du sel ammoniac en dissolution.

Ce composé se dissout dans l'acide chlorhydrique et fournit alors, par l'évaporation, des cristaux blancs d'un sel double ammoniacal, appartenant au système cubique.

J'ai soumis à l'analyse le précipité blanc ainsi obtenu, et les chiffres donnés par mes analyses conduisent pour ce composé à la formule

$$Tl\,Cl^3, 3\,Az\,H^3$$

l'un chloramidure.

ager ce composé comme ayant pour for-

mule rationnelle

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} Tl''' \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right. , 3\,HCl \quad \text{ou} \quad Az^3 \left\{ \begin{matrix} Tl''' \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right. , 3\,Cl$$

c'est-à-dire comme étant le chlorure d'un triamine métallique. Il est comparable, pour sa constitution, au protochlorure de platine ammoniacal (sel vert de Magnus) dont la composition peut être représentée par la formule typique

$$\left. \begin{matrix} Pt'' \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2, 2\,Cl.$$

C'est en quelque sorte le trichlorure de thallammonium, comme le sel de Magnus est le dichlorure de platosonium. On peut encore le comparer au chlorure de la triamine éthylénique de M. Hofmann (1) :

$$\left. \begin{matrix} (C^4H^4)''^2 \\ H^2 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az^3, 3\,Cl.$$

En se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, ce chloramidure se dédouble en trichlorure de thallium et chlorure d'ammonium qui restent combinés, en formant un sel double

$$Tl\,Cl^3, 3\,Az\,H^4\,Cl.$$

La décomposition par l'eau a lieu suivant l'équation

$$Tl\,Cl^3, 3Az\,H^3 + 3HO = Tl\,O^3 + 3Az\,H^4\,Cl \ (2).$$

(1) Voir *Leçons de Philosophie chimique*, de M. Wurtz, p. 208.

(2) Les combinaisons ammoniées du perchlorure, ainsi que du perbromure de thallium, sont du même ordre que celles qui ont été décrites et classées par M. Dehérain (Thèse pour le doctorat ès sciences, décembre 1859).

Pour faire l'analyse de ce composé, je l'ai traité par la potasse caustique, en recevant dans de l'acide sulfurique titré l'ammoniaque qui se dégageait; j'ai recueilli le peroxyde de thallium précipité et je l'ai transformé en protoiodure. Le chlore a été dosé par la méthode ordinaire dans la liqueur séparée du peroxyde. Dans une autre analyse, j'ai dosé le thallium par le permanganate de potasse.

I. Poids du chloramidure = $0^{gr},946$. Ammoniaque = $0^{gr},127$. Chlore = $0^{gr},284$. Iodure de thallium = $0^{gr},866$, correspondant à ($0^{gr},597$ de peroxyde de thallium) $0^{gr},5337$ de thallium.

II. Poids du sel = $1^{gr},105$. Ammoniaque = $0^{gr},151$. Chlore = $0^{gr},321$. Iodure de thallium = $1^{gr},022$, correspondant à ($0^{gr},704$ de peroxyde) $0^{gr},630$ de thallium.

III. On a dissous $1^{gr},055$ de chloramidure dans de l'acide chlorhydrique; on l'a réduit par l'acide sulfureux, et, après expulsion de celui-ci, on a ajouté du permanganate de potasse (celui-ci était sans action avant la réduction, preuve que tout le thallium existe dans le composé à l'état de *thallicum*). Il en a fallu $17^{cc},8$ (10 centimètres cubes de permanganate correspondaient à $0^{gr},3238$ de thallium.)

Ces résultats, ramenés à 100 parties, donnent :

	I.	II.	III.	Théorie $TlCl^3, 3AzH^3$
Ammoniaque....	13,53	13,68	»	14,0
Chlore.........	30,02	29,12	»	29,5
Thallium........	56,40	57,00	57,30	56,5
	99,95	99,80		100,0

Soumis à l'action de la chaleur, le chloramidure de thallium se décompose en donnant de l'ammoniaque, un sublimé de chlorure d'ammonium et un résidu de protochlorure de thallium.

CHLORURES DOUBLES.

Le perchlorure de thallium, $TlCl^3$, peut former avec d'autres chlorures des chlorures doubles. Ceux-ci sont de

deux sortes : les uns sont formés par l'union d'une molécule de perchlorure de thallium avec une molécule d'un autre chlorure (MCl) ; les autres, avec trois molécules d'un protochlorure. La première a pour type le chlorure de thallium $TlCl^3$, $TlCl = Tl^2Cl^4$; la seconde, le chlorure $TlCl^3$, $3TlCl = Tl^4Cl^6$ (sesquichlorure). Ces chlorures de thallium doivent en effet être considérés comme des chlorures salins. En effet, on ne connaît pas d'oxydes correspondants, et, lorsque l'on traite ces chlorures par un alcali, ils se décomposent en chlorure alcalin et peroxyde de thallium d'un côté, et en protochlorure de l'autre ; en outre, lorsque l'on mélange du protochlorure de thallium et du perchlorure, on produit un de ces chlorures ; c'est généralement le chlorure $TlCl^3$, $3TlCl$ qui prend naissance dans cette circonstance, et l'on obtient ainsi des cristaux jaune d'or. Un dernier argument qui plaide en faveur de cette manière de voir, c'est l'existence d'autres chlorures doubles qui ont une formule analogue ; c'est ainsi que j'ai étudié le chlorothallate d'ammonium $TlCl^3$, $3AzH^4Cl$, le chlorothallate de potassium $TlCl^3$, $3KCl$, et le chlorothallate de cuivre $TlCl^3$, $CuCl$. Les mêmes arguments s'appliquent aux bromures et aux iodures de thallium.

Chlorure de thallium intermédiaire (*sesquichlorure*) $TlCl^3$, $3TlCl = Tl^4Cl^6$. — Ce chlorure est celui qui se forme, comme l'a montré M. Lamy, par l'action du chlore sur le thallium, à une température élevée ; il forme alors un liquide brun, très-dense, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'un jaune pâle, beaucoup plus soluble que le protochlorure de thallium, surtout dans l'eau bouillante qui en dissout environ 5 pour 100. D'après M. Crookes (1), ce chlorure serait moins soluble que le protochlorure : il est évident qu'il y a là une erreur. Il

(1) *Chemical News*, 1864, n° 216, p. 37.

fond au-dessus de 400 degrés, et sa densité à l'état fondu est égale à 5,90. Cristallisé dans l'eau, il forme des lamelles hexagonales jaunes.

On peut aussi l'obtenir en traitant le protochlorure par l'eau régale, et maintenant la masse en fusion jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore.

Enfin on l'obtient en précipitant, par l'acide chlorhydrique, un mélange de sels thalleux et thallique. Le chlorure obtenu ainsi présente tout à fait l'apparence du chlorure obtenu par l'action du chlore, et sa composition, comme il ressort de l'analyse suivante, est la même :

Analyse. — Poids du chlorure = 1,312 (il n'a pas éprouvé de pertes par une dessiccation à 100 degrés). — Chlorure d'argent = 1gr, 104, d'où chlore = 0gr, 273. — Iodure de thallium (précipité après réduction) = 0gr, 681, d'où thallium = 1gr, 036.

Ces chiffres, rapportés à 100 parties, donnent

	Trouvé.	Théorie.
Chlore.......	20,81	20,69
Thallium.....	78,96	79,31
	99,77	100,00

Traité par la potasse, ce chlorure se décompose, comme on l'a déjà vu, de la manière suivante :

$$Tl^4Cl^6 + 3\,KHO^2 = TlO^3 + 3\,TlCl + 3\,KCl + 3\,HO.$$

Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il se décompose partiellement, en mettant du protochlure de thallium à nu.

Chlorure $TlCl^3TlCl = Tl^2Cl^4$ (*bichlorure*). — M. Lamy a obtenu ce chlorure d'une manière constante, en faisant absorber le chlore par le thallium, et soutenant la chaleur de manière à maintenir la masse bien fluide ; l'absorption du chlore correspondait toujours à 2 équivalents pour 1 de thallium. Ce chlorure est jaune pâle, hygrométrique ; il se transforme dans le chlorure précédent lorsqu'on le

soumet à une température élevée. Je n'ai jamais obtenu, par une autre voie, un chlorure offrant cette composition.

Chlorothallate d'ammonium $TlCl^3$, $3AzH^4Cl$. — Le chloramidure de thallium se dissout dans l'acide chlorhydrique et cette dissolution donne, par évaporation, des cristaux bien formés, appartenant au système cubique. La composition de ce composé est déduite des résultats analytiques suivants :

	Trouvé.	Théorie.
Thallium.....	42,26	43,31
Chlore.......	44,01	45,22
Ammonium...	»	11,47
		100,00

On voit que la perte est la même pour le chlore et pour le thallium; les différences des chiffres donnés par expérience d'avec ceux indiqués par la théorie, tiennent probablement à une dessiccation imparfaite du chlorothallate. Ce composé est très-soluble.

Je mentionnerai, à l'occasion de ce sel, que le perchlorure de thallium paraît pouvoir cristalliser en toutes proportions avec le sel ammoniac (1), pourvu que celui-ci soit en excès, car je n'ai jamais obtenu de sel d'une composition constante, à moins de dissoudre le chloramidure de thallium dans l'acide chlorhydrique.

Lorsque l'on ajoute avec précaution, à froid, de l'ammoniaque à la solution concentrée du chlorothallate d'ammonium, on reprécipite le chloramidure blanc de thallium.

Chlorothallate de potassium. — Le chlorure de potassium forme avec le chlorure de thallium des cristaux appar-

(1) J'ai obtenu une fois des cristaux de sel ammoniac contenant du perchlorure de thallium et présentant des altérations très-curieuses du système cubique; ce sont des cristaux à six faces rhomboïdales, mais qui offrent toutes une convexité très-marquée et égale pour toutes les faces : ces cristaux sont volumineux et transparents.

tenant au système cubique (la majeure partie des cristaux sont des cubes légèrement modifiés ou altérés). Ils ont pour composition $TlCl^3$, $3KCl + 3Aq$. Cette formule a été déduite de l'analyse suivante, qui du reste laisse à désirer; on a constaté une perte sur le thallium, parce que l'iodure avait traversé en partie le filtre.

$0^{gr},831$ soumis à une dessiccation à 100 degrés, ont éprouvé une perte de $0^{gr},040$. Poids du chlorure d'argent obtenu $= 1^{gr},302$, d'où chlore $= 0,3221$. — Iodure de thallium $= 0^{gr},451$, d'où thallium $= 0,278$. Rapportés à 100 parties, ces chiffres donnent :

		Théorie.
Eau.........	4,81	4,83
Chlore......	38,76	37,74
Thallium.....	33,15	36,45

Chlorothallate de cuivre $TlCl^3$, $CuCl$. — Lorsque l'on soumet à l'évaporation une solution renfermant un mélange de perchlorure de thallium et de bichlorure de cuivre, $CuCl$, on obtient deux sortes de cristaux : les uns sont blancs et transparents et ont une forme prismatique, et des cristaux verts et opaques. Ces derniers ont seuls été soumis à l'analyse, et l'on n'y a dosé que le chlore (ces cristaux sont assez difficiles à obtenir).

$0^{gr},675$ de cristaux verts ont donné $1^{gr},039$ de chlorure d'argent, d'où chlore $= 0^{gr},257$, ce qui correspond à 38,23 pour 100.

Si l'on compare ce résultat à celui qu'exigent les formules $TlCl^3$, $CuCl$, ou $TlCl^3$, $2CuCl$ et $TlCl^3$, $3CuCl$, on voit qu'il se rapproche le plus de la première; ces formules exigent en effet 37,60, 39,89 et 41,59 pour 100 de chlore; il y a ainsi un léger excès de chlore, ce que l'on observe généralement dans l'analyse de ces composés, parce que le chlorure d'argent entraîne presque toujours quelque peu de thallium.

L'existence de chlorures de la forme $TlCl^3$, RCl est en-

core rendue probable par celle de deux composés dont je parlerai plus loin, l'iodothallate de potassium TlI^3, KI, qui est très-bien défini, et le bromothallate d'ammonium $TlBr^3, AzH^4Br$, cristallisant avec 10 équivalents d'eau.

BROMURES DE THALLIUM.

Le brome, comme le chlore, forme avec le thallium plusieurs combinaisons. Deux d'entre elles seulement sont des combinaisons simples, le protobromure $TlBr$ et le perbromure $TlBr^3$; les autres ne sont en réalité que des combinaisons de ces deux bromures, à savoir le bibromure Tl^2Br^4 et le sesquibromure Tl^4Br^6 analogues tous deux aux chlorures intermédiaires décrits plus haut, et correspondant à d'autres bromures doubles. J'ai fait connaître en outre un bromamidure.

Protobromure de thallium. — Le protobromure de thallium ressemble beaucoup au protochlorure ; il se forme dans les mêmes circonstances : quand on ajoute du bromure de potassium à un sel de protoxyde de thallium, on obtient un précipité moins caillebotté et plus cristallin que le chlorure de thallium et qui paraît être notablement moins soluble. Ce bromure présente à peu près les mêmes caractères que le chlorure correspondant.

Perbromure de thallium. — Lorsque l'on ajoute du brome à du protobromure de thallium en bouillie épaisse, celui-ci s'échauffe beaucoup et se dissout peu à peu en totalité dans la petite quantité d'eau qui se trouve en présence. En refroidissant, le liquide reste clair et ne cristallise que par une évaporation dans le vide. La masse cristalline qui se forme ainsi est jaune, elle brunit avec le temps, est déliquescente et possède une odeur très-irritante, surtout pour les yeux. Cette masse est du perbromure de thallium contenant encore un peu de bromure inférieur, comme il ressort de mes analyses ; ce bromure en effet est peu stable ; néanmoins, en solution aqueuse il se conserve assez bien. I

masse cristalline de perbromure de thallium est formée d'aiguilles jaunes enchevêtrées.

Ce perbromure présente des caractères chimiques analogues à ceux du perchlorure ; il paraît plus stable que ce dernier.

BROMURES INTERMÉDIAIRES.

Bromothallate $TlBr^3, TlBr = Tl^2Br^4$ (*bibromure*). — Lorsqu'à une solution aqueuse de perbromure de thallium on ajoute, en quantité convenable, du protobromure de thallium, ou qu'on lui fait subir une réduction incomplète, on obtient un composé beaucoup moins soluble que le perbromure, et qui se dépose par le refroidissement de la solution bouillante en belles aiguilles jaunes, très-allongées. Ces cristaux présentent beaucoup d'homogénéité et offrent sous le microscope l'apparence de longs prismes carrés.

Lorsque l'on veut faire recristalliser ce bromure jaune dans l'eau, il se décompose en donnant un composé cristallin rouge, formé de lamelles hexagonales, et en perbromure qui reste dissous. Ce composé rouge est le sesquibromure Tl^4Br^6, et la décomposition par l'eau a lieu suivant l'équation

$$3(Tl^2Br^4) = 2TlBr^3 + Tl^4Br^6.$$

J'ai soumis ces cristaux jaunes à l'analyse : à cet effet je les ai traités en présence d'une très-petite quantité d'eau par l'acide sulfureux ; j'ai recueilli sur un filtre taré le protobromure blanc résultant de cette réduction, et je l'ai pesé. L'acide bromhydrique produit en même temps a été dosé à l'état de bromure d'argent. La décomposition de ce bromure par l'acide sulfureux a lieu en vertu de l'équation

$$Tl^2Br^4 + S^2O^4 + 4HO = 2TlBr + 2BrH + S^2H^2O^8.$$

Mes analyses m'ont conduit à assigner à ces cristaux

jaunes la composition

$$TlBr^3, TlBr = Tl^2Br^4,$$

c'est-à-dire celle d'une combinaison, à équivalents égaux, de protobromure et de perbromure.

I. Poids du bromure = $0^{gr},409$ (n'a pas subi de perte à 100 degrés).

II. Poids du bromure = $0^{gr},508$ TlBr = 0,393, soit 77,28 pour 100. — Bromure d'argent = 0,261, d'où bromure = 0,1106, soit 21,78 pour 100.

Ces chiffres ne s'éloignent pas notablement de ceux que donne la théorie :

	Trouvé.	Théorie.
TlBr...........	77,28	77,76
Br.............	21,78	22,24
	99,06	100,00

Bromothallate de thallium $TlBr^3, 3TlBr = Tl^4Br^6$ (*sesquibromure*). — Les cristaux d'un rouge orangé dont j'ai parlé plus haut, et qui se forment entre autres lorsque l'on reprend le bromure jaune par de l'eau, constituent le sesquibromure de thallium

$$Tl^4Br^6 = TlBr^3, 3TlBr.$$

Vus au microscope, ces cristaux présentent des lamelles hexagonales comme le sesquichlorure correspondant, et offrent tous les caractères d'une combinaison définie.

L'analyse de ce sesquibromure a été faite de la même manière que celle du bromure précédent. Elle a porté sur trois échantillons de sel obtenus de trois manières différentes.

Le n° I a été obtenu en précipitant par du bromure de potassium un mélange de sels thalleux et thallique. Il se présentait sous la forme d'un précipité cristallin rouge; on l'a lavé à l'alcool faible.

I. Poids du précipité analysé = 0^{gr},500. — Protobromure de thallium obtenu par réduction = 0^{gr},430, soit 86,00 pour 100. Bromure d'argent = 0^{gr},148, d'où Br = 0,063, soit 12,60 pour 100.

Le n° II a été obtenu en ajoutant, en proportions convenables, du protobromure de thallium à une solution de perbromure. Il se présentait en petites lamelles cristallines à reflets mordorés.

II. Poids du sel analysé = 0^{gr},547. Protobromure obtenu par réduction = 0,473, soit 86,47 pour 100. — Bromure d'argent = 0,164, d'où brome = 0,069, soit 12,55 pour 100.

Quant aux numéros III et IV, ils ont été obtenus par la décomposition des cristaux jaunes de bibromure par l'eau. Ce sont eux qui ont donné les résultats qui s'écartent le plus de la théorie.

III. Poids du sel = 0^{gr},536. Protobromure de thallium = 0,455, soit 84,89 pour 100. Bromure d'argent = 0^{gr},192, d'où bromure = 0,0817, soit 15,24 pour 100.

IV. Poids du sel = 0^{gr},464. Protobromure de thallium = 0^{gr},399, soit 85,99 pour 100. Bromure d'argent = 0^{gr},157, d'où Br = 0,0668, soit 14,52 pour 100.

Ces chiffres, rapprochés de ceux qu'exige la théorie, donnent le tableau suivant :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
TlBr.....	86,00	86,47	84,89	85,99	87,65
Br.......	12,60	12,55	15,24	14,52	12,35
	98,60	99,92	100,13	100,51	100,00

Le sesquibromure de thallium, comme le bibromure, se décompose en partie par l'eau, aussi ne peut-on pas le faire cristalliser une seconde fois. Pour le laver, afin de le débarrasser des matières étrangères, on ne peut pas le laver à l'eau, il faut le laver avec de l'alcool faible.

Lorsque l'on chauffe ce bromure dans un tube, il noircit un instant, puis jaunit pour redevenir brun, il fond puis se sublime presque entièrement dans la partie froide du tube sous forme de globules bruns à chaud et jaunes à froid; il y a dégagement de brome.

Bromothallate d'ammonium. — Le perbromure de thallium forme avec le bromure d'ammonium une combinaison définie, correspondant au bibromure de thallium et ayant par conséquent pour composition $TlBr^3, AzH^4Br$. Il cristallise en longues aiguilles jaunes, translucides, qui s'effleurissent facilement et deviennent alors opaques. Il renferme normalement 10 équivalents d'eau de cristallisation qui tous se perdent avec la plus grande facilité dans le vide sec; chauffé ensuite à 100 degrés, il n'éprouve plus de diminution de poids.

J'ai obtenu ce sel accidentellement, en saturant par l'ammoniaque une solution de perbromure de thallium préparée par l'action du brome sur le protobromure de thallium en suspension dans l'alcool; il s'était sans doute formé de l'acide bromhydrique par la réaction du brome sur l'alcool. Soumis à l'analyse, ce sel a donné des résultats s'accordant d'une manière très-satisfaisante avec la formule

$$TlBr^3, 3AzH^4Br + 10HO.$$

I. Poids du sel $= 0^{gr},754$. Perte dans le vide $= 0^{gr},109$, soit 14,40 pour 100. Perte à 100 degrés nulle. Bromure d'argent $= 0^{gr},889$, d'où brome $= 0^{gr},3783 = 50,20$ pour 100.

II. Poids du sel $= 1^{gr},131$. Perte dans le vide $= 0^{gr},177$; soit 14,38 pour 100. Bromure d'argent $= 1^{gr},457$, d'où $Br = 0^{gr},620$; soit 50,36 pour 100. Ammoniaque obtenue en décomposaant le sel par la potasse et renouvelant le gaz dans de l'acide sulfurique titré $= 0^{gr},02804$; soit 2,28 pour 100.

Des circonstances particulières m'ont empêché de doser le thallium dans ce composé.

Ces chiffres, rapportés à la théorie, donnent :

	I.	II.	Théorie.
Tl	»	»	32,28
Br^4	50,20	50,36	50,63
$Az H^4$	»	2,28	2,84
10 HO	14,40	14,38	14,24

M. Nicklès (1) a de même obtenu des chlorothallates d'ammonium qui ne diffèrent du mien que par l'eau de cristallisation ; l'un de ces sels cristallise avec 4 équivalents et l'autre avec 8 équivalents d'eau.

BROMAMIDURE DE THALLIUM.

Le perbromure de thallium donne, comme le perchlorure, une combinaison ammoniacale, qui s'obtient par l'addition directe de l'ammoniaque au perbromure, dans des conditions convenables. Le mieux est d'ajouter à une solution alcoolique concentrée de perbromure, une solution alcoolique d'ammoniaque ; on obtient immédiatement un précipité abondant qu'on lave à l'alcool et que l'on sèche.

Récemment préparé, le bromamidure de thallium est complétement blanc, mais il jaunit rapidement, par suite d'un commencement de décomposition ; mais celle-ci s'arrête bientôt, probablement lorsqu'il n'y a plus d'eau en présence, et la combinaison se conserve ainsi pendant très-longtemps. L'eau le décompose instantanément, comme cela a lieu pour le chloramidure, en mettant l'oxyde de thallium anhydre noir en liberté. Ce corps soumis à l'analyse a conduit assez exactement à la formule

$$Tl Br^3, 3Az H^3,$$

correspondant à celle du chloramidure, formule que l'on

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LVIII, p. 537.

peut écrire

$$\left.\begin{matrix} Tl''' \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3.Br^3.$$

L'analyse de ce composé a été effectuée comme celle du chloramidure, en traitant ce corps par la potasse, recueillant dans de l'acide sulfurique titré le gaz ammoniac qui se dégage, recueillant le peroxyde de thallium et précipitant le bromure de potassium en dissolution, par le nitrate d'argent.

I. Poids du bromamidure $= 0^{gr},633$. $Tl\,O^3 = 0^{gr},283$, d'où $Tl = 0,254$; soit 40,12 pour 100. Bromure d'argent $= 0,723$, d'où $Br = 0,3077$; soit 48,57 pour 100.

II. Poids du bromamidure $= 1,025$. Ammoniaque dégagée $= 0^{gr},0981$, soit 9,60 pour 100. Bromure d'argent $= 1^{gr},154$, d'où $Br = 0,492$, soit 48,0 pour 100.

	I.	II.	Théorie.
Thallium.......	40,12	»	41,21
Brome.........	48,57	48,00	48,48
Ammoniaque ...	»	9,60	10,30

Ce corps, chauffé à 100 degrés, devient visqueux, très-jaune, et perd 11 à 12 pour 100 de son poids, tant en brome qu'en ammoniaque. Chauffé plus fort, il donne un dégagement d'ammoniaque et de bromure d'ammonium, puis de brome; le résidu est formé de protobromure de thallium.

Je n'ai pas cherché à obtenir le bromothallate d'ammoniaque $Tl\,Br^3, 3Az\,H^4\,Br$, correspondant au bromamidure; il est probable qu'on l'obtiendrait par l'action de l'acide bromhydrique sur ce corps.

IODURES DE THALLIUM.

Protoidure de thallium. — Ce composé est jaune, ressemblant beaucoup à l'iodure de plomb, mais encore plus

insoluble que lui. On l'obtient par l'addition d'iodure de potassium à un sel de protoxyde de thallium. Il ne se précipite pas toujours avec la même nuance, quelquefois il est jaune-verdâtre ou jaune-orange, mais après quelques heures la couleur passe toujours au jaune-paille. Sa solubilité dans l'eau est très-faible. D'après M. Crookes, il faut 4453 parties d'eau à 15 degrés et 842 parties d'eau bouillante pour en dissoudre une partie. En présence de l'iodure de potassium sa solubilité est encore plus faible. (Voyez *Dosage du thallium*, page 79.) Lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse, celle-ci en dissout des quantités relativement assez fortes; par le refroidissement, il se dépose en petites paillettes miroitantes rouges; après quelques heures ces cristaux rouges redeviennent jaunes. Il paraît donc exister deux modifications allotropiques de l'iodure de thallium dont l'une est très-peu stable, comme cela a lieu pour l'iodure de mercure.

L'acide nitrique attaque très-facilement l'iodure de thallium en mettant de l'iode en liberté et en donnant des aiguilles de nitrate de protoxyde de thallium.

Le chlore et l'eau régale dissolvent l'iodure de thallium sans mettre de l'iode en liberté; il se forme peut-être un chloroiodure; je me réserve d'éclaircir cette question.

Periodure. — L'iode paraît former avec le thallium un periodure, seulement celui-ci est extrêmement instable; il est noir et ne paraît pas être notablement soluble dans l'eau; il se forme lorsque l'on ajoute une dissolution d'iodure de potassium à un sel de peroxyde de thallium, mais en même temps on sent l'odeur de l'iode, ce qui indique qu'il se décompose aussitôt; il se précipite ainsi à l'état d'une poudre noire ressemblant beaucoup à l'iode. Je n'ai pas pu obtenir davantage un iodure de thallium intermédiaire. Lorsque l'on chauffe de l'iode avec de l'iodure de thallium, il paraît s'y combiner d'abord, mais bientôt on voit des vapeurs d'iode, et celui-ci ne tarde pas à être

entraîné entièrement par la vapeur d'eau. Il y a cependant un temps d'arrêt dans cette décomposition, et il serait peut-être possible d'obtenir par ce moyen un iodure défini.

Dans toutes ces expériences, il se forme évidemment un periodure de thallium, car la liqueur donne avec la potasse un précipité de peroxyde de thallium, seulement la difficulté est d'isoler ce periodure, difficulté que je n'ai pu vaincre jusqu'à présent.

Iodothallate de potassium. — Si je n'ai pu obtenir de periodure de thallium libre ou de combinaison de ce corps avec le protoiodure, je suis cependant parvenu à obtenir un iodure thallique double défini, renfermant 1 équivalent de periodure de thallium pour 1 équivalent d'iodure de potassium. J'ai obtenu ce composé en traitant le protoiodure de thallium jaune par une solution alcoolique d'iodure ioduré de potassium prise en quantité telle, qu'elle contienne 2 équivalents d'iode libre pour 1 équivalent d'iodure de potassium, de manière à pouvoir donner naissance au periodure $Tl\,I^3$.

La solution alcoolique, après avoir été portée à l'ébullition, jusqu'à dissolution complète du protoiodure de thallium, étant soumise à l'évaporation, abandonne, lorsqu'elle est très-concentrée, des cristaux cubiques très-volumineux, presque noirs, mais d'un rouge grenat lorsqu'on les regarde par transparence. Ces cristaux étant pulvérisés donnent une poudre rouge foncé, ressemblant au cinabre. On peut faire recristalliser ces cristaux dans l'alcool.

Traités par l'eau, ces cristaux se décomposent en mettant de l'iode en liberté; à l'abri de l'humidité ils se conservent sans altération, et ne possèdent pas l'odeur de l'iode, mais dès qu'on les humecte, cette odeur se manifeste.

Lorsque l'on chauffe ces cristaux, même à une température de 50 à 60 degrés seulement, ils se décomposent en mettant de l'iode en liberté; il reste finalement une masse jaune d'iodure de thallium, mélangé d'iodure de potassium.

Ces cristaux étant pulvérisés n'éprouvent pas de perte de poids dans le vide.

J'ai utilisé, pour faire l'analyse de cette combinaison double, la propriété qu'elle possède de se décomposer entièrement à une température de 100 degrés; toute la perte de poids qu'ils éprouvent est due à l'iode qui quitte le periodure de thallium pour ne laisser que du protoiodure; le résidu a été repris par de petites quantités d'eau, on a pesé l'iodure de thallium insoluble, et on a précipité l'iodure de potassium par le nitrate d'argent.

I. Poids de l'iodothallate cristallisé dans l'alcool $=0^{gr},527$. Perte à 100 degrés $=0^{gr},189$, soit 35,8 pour 100. Iodure de thallium $=0^{gr},234$, soit 44,02 pour 100. Iodure d'argent $=0^{gr},149$, d'où iodure de potassium $=0^{gr},105$, soit 19,9 pour 100.

II. Poids du sel $=0^{gr},880$. Iode devenu libre à 100 degrés $=0,334$, soit 37,95 pour 100. Iodure de thallium $=0^{gr},377$, 42,84 pour 100. Iodure d'argent $=0^{gr},262$, d'où iode de potassium $=0^{gr},185$, soit 21,02 pour 100.

III. Poids de l'iodothallate $=0^{gr},950$. Perte à 100 degrés $=0,332$, soit 34,95 pour 100. Iodure de thallium $=0^{gr},415$, soit 43,68 pour 100.

	I.	II.	III.	Théorie.	
Iode perdu à 100°.	35,80	37,95	34,95	I^2...	33,8
Iodure de thallium.	44,02	42,84	43,68	TlI..	44,1
Iodure de potassium	19,90	21,02	»	KI...	22,1
	99,72				

Ces chiffres, quoique ne s'accordant pas très-bien avec ceux qu'indique la théorie, s'en rapprochent néanmoins assez pour ne s'accorder avec aucune autre formule simple.

L'existence de ces différentes combinaisons multiples des perchlorure, perbromure et periodure thalliques fait voir que ces composés sont susceptibles de se combiner avec 1 équivalent ou avec 3, d'un chlorure, bromure ou

iodure simple, y compris ceux de thallium. Parmi les premières combinaisons j'ai fait connaître le chlorothallate de cuivre, $TlCl^3, CuCl$, le chlorothallate de thallium, $TlCl^3, TlCl$, indiqué par M. Lamy; le bromothallate d'ammonium, $TlBr^3, AzH^4Br$; le bromothallate de thallium, $TlBr^3, TlBr = Tl^2Br^4$, et l'iodothallate de potassium TlI^3, KI. Quant aux combinaisons à 3 équivalents de protochlorure, protobromure ou protoiodure, ce sont le chlorothallate d'ammonium $TlCl^3, 3AzH^4Cl$, le chlorothallate de potassium $TlCl^3, 3KCl$, les sesquibromure et sesquichlorure de thallium $TlBr^3, 3TlBr = Tl^4Br^6$ et $TlCl^3, 3TlCl = Tl^4Cl^6$. En terminant l'histoire des chlorures, bromures et iodures de thallium, je rappellerai les combinaisons que forment ces corps avec l'éther, combinaisons qui ont été décrites par M. Nicklès (1).

Le perchlorure de thallium s'unit à plusieurs équivalents d'éther. M. Nicklès prépare l'éther chlorothallique par l'action du chlore sur le thallium ou sur le protochlorure de thallium, en présence de l'éther. Il se forme deux couches : le liquide inférieur est fumant; en le soumettant à la distillation dans un courant d'acide carbonique, on obtient pour résidu un composé qui a pour formule

$$TlCl^3, 2C^4H^5O, HCl + 2HO.$$

L'*éther bromothallique* s'obtient d'une manière analogue et ressemble beaucoup au précédent. Il a pour composition

$$TlBr^3, 3C^4H^5O.$$

L'*éther iodothallique* est très-instable.

FLUORURES DE THALLIUM.

Le *protofluorure de thallium* s'obtient en saturant le protoxyde de thallium ou son carbonate par de l'acide fluor-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, p. 537.

hydrique, dans une capsule de platine, et évaporant une partie du liquide. Par le refroidissement de la solution concentrée, le protofluorure se dépose en jolis cristaux blancs, sous forme de tables hexagonales. Ce sel, chauffé sur une lame de platine, fond et se volatilise très-rapidement. Ce sel est déliquescent et attaque le verre très-rapidement.

Chauffé à 100 degrés, il perd 5.3 pour 100 de son poids, tant en eau qu'en acide fluorhydrique, car on remarque constamment des vapeurs très-sensibles de cet acide.

M. Fr. Kuhlmann (1) a décrit tout récemment un fluorure de thallium anhydre obtenu en traitant le carbonate de thallium par le gaz acide fluorhydrique. Ce fluorure est incolore, mais il est aussi sensible à la lumière que le chlorure d'argent; il noircit dans cette circonstance.

On obtient le *perfluorure de thallium* en traitant directement le peroxyde de thallium récemment précipité par de l'acide fluorhydrique concentré dans une capsule de platine; le peroxyde brun se change peu à peu en un précipité vert-olive foncé; ce précipité est à peu près insoluble dans l'eau, même bouillante; il se lave très-bien et se détache facilement du filtre. Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique froid.

Le même composé prend naissance lorsque l'on ajoute de l'acide fluorhydrique à du nitrate de peroxyde de thallium.

Quand on chauffe le perfluorure vert, il devient d'abord brun, puis fond en une masse orange devenant blanche par le refroidissement; une plus forte chaleur le volatilise, il y a probablement d'abord formation de protofluorure.

Lorsque l'on ajoute du fluorure d'ammonium à une solution de nitrate de peroxyde de thallium, on obtient un précipité brun clair.

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 1037.

Je me propose de poursuivre l'étude de ces fluorures, pour voir s'ils peuvent donner naissance à des combinaisons doubles.

SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Carbonate, $C^2Tl^2O^6$.

Le protoxyde de thallium, ainsi qu'on l'a vu, absorbe assez énergiquement l'acide carbonique de l'air, et il ne tarde pas à se convertir presque entièrement en ce sel. Celui-ci cristallise par une évaporation convenable en longues aiguilles prismatiques aplaties, presque blanches.

Le carbonate de thallium est anhydre à 100 degrés et a pour composition $2TlO, C^2O^4$. Il fond avec facilité en se décomposant partiellement. Il a pour densité 7,06.

A la température ordinaire, il exige 20 parties d'eau froide pour se dissoudre, et 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 22,4 parties. Il est insoluble dans l'alcool (M. Lamy).

M. Crookes avait regardé le carbonate de thallium comme insoluble dans l'eau, et l'obtenait par l'addition d'un carbonate alcalin à une solution acide de chlorure de thallium; ce carbonate se dissolvait en outre dans un grand excès de carbonate d'ammoniaque et dans le cyanure de potassium. M. Crookes avait sans doute eu affaire à du carbonate de peroxyde. Dans une Note postérieure (1), il donne comme solubilité du carbonate de protoxyde les chiffres suivants :

1 partie de thallium exige, pour se dissoudre, 24,8 parties d'eau à 15 degrés, et 3,6 parties d'eau bouillante.

Pour préparer le carbonate de thallium, on décompose le sulfate de ce métal par de l'eau de baryte, et l'on sature la liqueur filtrée par un courant de gaz acide carbonique.

---

(1) *Chemical News*, 1864, n° 216, p. 37.

Le carbonate peut servir facilement à la préparation des autres sels de thallium.

Sulfate de thallium, $S^2Tl^2O^8$.

Le thallium se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu ou concentré, en dégageant de l'hydrogène; par la concentration et le refroidissement, on obtient des cristaux appartenant au système du prisme droit rhomboïdal, avec des angles très-voisins de ceux des cristaux de sulfate de potasse. M. de Lang (*Philosophical Magazine*, XXV, 248) a déterminé exactement la forme cristalline du sulfate de thallium : ce sont des prismes rhomboïdaux droits dont les axes sont

$$a : b : c = 1 : 0,7319 : 0,5539,$$

tandis que dans le sulfate de potasse on a

$$a : b : c = 1 : 0,7464 : 0,5727.$$

Quant à l'orientation des axes optiques, elle n'est pas la même que dans le sulfate de potasse, mais elle est identique avec celle que l'on observe dans le sulfate d'ammoniaque. Ces deux sels sont isomorphes, aussi le sulfate de thallium peut-il remplacer le sulfate de potasse dans un grand nombre de sels doubles, c'est-à-dire dans les aluns et dans les sulfates doubles de la série magnésienne. Cet isomorphisme indique nettement la place du thallium; c'est évidemment un métal alcalin.

Comme le sulfate de potasse, le sulfate de thallium est anhydre. Il fond facilement dans le voisinage de la température rouge et se prend par le refroidissement en une masse cristalline dont la densité est égale à 6,77 (M. Lamy).

La dissolution du sulfate de thallium est neutre aux réactifs colorés. D'après M. Lamy, 1 partie de ce sel exige, pour se dissoudre, 5,4 parties d'eau bouillante et 20,8 d'eau à 18 degrés. M. Crookes donne des chiffres à peu près identiques à ceux de M. Lamy.

C'est ce sel qui a servi à M. Lamy pour la détermination de l'équivalent du thallium.

ALUNS A BASE DE THALLIUM.

Alun de thallium et d'alumine. — L'existence de ce sel a été mentionnée en premier lieu par M. Lamy. J'avais alors commencé mon étude sur le thallium et j'avais déjà obtenu ce sel à cette époque, et cela d'une manière fortuite, en saturant une solution acide de sulfate de thallium par du carbonate de baryte naturel contenant de l'alumine. En faisant cristalliser le sulfate, après neutralisation, j'obtins, outre des cristaux de sulfate de thallium, des cristaux octaédriques qui se sont trouvés être de l'alun de thallium. Ce sel se prépare en effet avec une grande facilité, en mélangeant en proportion convenable des dissolutions de sulfates de thallium et d'alumine. Tous les cristaux de cet alun que j'ai observés étaient formés d'octaèdres modifiés par les faces du cube; les autres aluns de thallium affectent de même cette forme d'une manière à peu près constante.

J'ai fait l'analyse de cet alun, et les résultats s'accordent d'une manière satisfaisante avec la formule

$$TlO, Al^2O^3, 2S^2O^6 + 24HO \quad \text{ou} \quad (S^2O^8)^2 \left\{ \begin{matrix} Tl \\ (Al^2)''' \end{matrix} \right. + 24HO.$$

Alun de thallium et de fer. — L'alun de thallium et de sesquioxyde de fer est un sel qui forme de très-beaux cristaux dont la forme est la même que celle de l'alun précédent, c'est-à-dire qu'il se présente en octaèdres modifiés par les faces du cube. Il est d'un beau violet améthyste comme l'alun potassique correspondant, seulement il s'effleurit avec une grande facilité et devient alors jaune d'ocre à sa surface. Je l'ai obtenu en faisant cristalliser ensemble 1 équivalent de sulfate de thallium ($25^{gr},2$) et 2 équivalents de sulfate ferreux cristallisé (27,8), après avoir

soumis le mélange à l'ébullition avec un équivalent d'acide sulfurique ($4^{gr},9$) et de l'acide nitrique pour peroxyder le fer. Il s'est déposé, au bout de quelques jours, des cristaux volumineux, dont quelques-uns se rapprochaient beaucoup de la forme de l'octaèdre complet.

Ce sel a été soumis à l'analyse; à cet effet, je l'ai fait sécher à l'étuve, à 100 degrés, pour déterminer l'eau, puis j'ai précipité le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, et le thallium par l'iodure de potassium, dans la liqueur filtrée de l'oxyde ferrique.

Poids de l'alun cristallisé...	$= 1^{gr},086$	
Perte à 100 degrés (eau)....	$= 0,349$	(Les dernières parties d'eau ne se sont dégagées qu'à 155 degrés.)
Sesquioxyde de fer.......	$= 0,133$	
Iodure de thallium.......	$= 0,520$, d'où Tl $= 0,333$.	

Ces chiffres, rapportés à 100 parties, donnent

	Trouvé.	Théorie. ($2S^2O^6$, TlO, $Fe^2O^3 + 24$ Aq.
TlO.......	30,67	31,74
Fe^2O^3......	12,26	11,98
$2S^2O^6$.....	»	23,95
24HO.....	32,14	32,33
		100,00

Ces résultats, comme on voit, ne s'éloignent pas notablement de ceux qu'exige la théorie.

Alun de thallium de chrome. — Ce sel ressemble en tous points à l'alun chromopotassique. Je n'ai pas jugé utile de le soumettre à l'analyse. Il s'obtient très-facilement en réduisant le bichromate de thallium par l'acide sulfureux et soumettant la solution à l'évaporation spontanée.

SULFATES DOUBLES DE LA SÉRIE MAGNÉSIENNE.

On sait que les sulfates isomorphes de magnésie, de zinc,

de fer, de cuivre, etc., connus sous le nom de sulfates de la série magnésienne, cristallisant avec 7 équivalents d'eau, forment, avec les sulfates alcalins, des sels doubles qui ne renferment plus que 6 équivalents d'eau qui s'éliminent facilement un peu au-dessus de 100 degrés. Il était intéressant de voir si le sulfate de thallium, isomorphe avec le sulfate de potasse, pouvait remplacer celui-ci dans ces sels doubles. C'est en effet ce qui a lieu, car j'ai obtenu les sulfates doubles de thallium et de magnésie, de thallium et de zinc, de thallium et de cuivre, de thallium et de nickel, et enfin de thallium et de protoxyde de fer.

Ces sels doubles ne s'obtiennent que si l'on abandonne les mélanges de sels, en proportion convenable, à l'évaporation spontanée; si l'on cherche à faire cristalliser ces sels par refroidissement, ils cristallisent séparément.

M. H. Werther a publié récemment (1) un travail sur ces sels doubles, mais j'avais déjà, quelques mois auparavant, le 11 mars 1864, annoncé l'existence de ces sels à la Société Chimique de Paris, sans toutefois publier mes résultats analytiques. M. H. Werther a donné la description cristallographique de ces sels, et ses résultats ne laissent aucun doute sur leur isomorphisme avec les sels potassiques correspondants.

Sulfate double de thallium et de magnésie,

$$S^2TlMgO^8 + 6HO.$$

Ce sulfate a été obtenu comme il a été dit plus haut par l'évaporation spontanée d'un mélange à équivalents égaux, de sulfate de thallium et de sulfate de magnésie. Si l'on hâtait l'évaporation, les sels pourraient cristalliser isolément; c'est le sel de cette série qui est le plus difficile à obtenir, et on ne peut pas le faire cristalliser une seconde fois sans qu'il s'en décompose une partie.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 131; juillet 1864.

J'ai soumis à l'analyse quelques cristaux de ce sel, mais je n'y ai déterminé que l'eau et la magnésie.

Poids du sel = 1^{gr},293.

Eau (à 155 degrés) = 0,193, soit 14,93 pour 100.

Pyrophosphate de magnésie = 0,223, d'où magnésie = 0,0813, soit 6,28 pour 100.

Ces chiffres sont assez rapprochés de ceux qu'exige la théorie; je mets en regard les chiffres obtenus par M. H. Werther, comme je le ferai pour les autres sels doubles de cette série :

	Théorie. $S^2TlMgO^8 + 6HO$	Trouvé.	M. Werther.
MgO.	5,46	6,28	5,48 (par différence)
TlO..	57,92	»	56,73
S^2O^6..	21,86	»	21,42
6HO.	14,75	14,93	16,37
	100,00		

Sulfate double de zinc et de thallium. — Ce sel et celui de nickel sont les plus faciles à obtenir de cette série. On l'obtient facilement en faisant cristalliser ensemble équivalents égaux des deux sels; je l'ai observé quelquefois sur des lames de zinc servant à décomposer une solution de sulfate de thallium. C'est un sel qui se présente en tables appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique; ces cristaux sont blancs et opaques et présentent des facettes brillantes qui sont celles de l'octaèdre; ces facettes forment avec celles du prisme un angle de 73°21′ (H. Werther); le rapport des axes est :

$$a : b : c = 0,7406 : 1 : 0,4956.$$

L'angle du rhombe est de 109°12′.

Ce sel soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

I. Poids du sel = $1^{gr},160$.
Oxyde de zinc = 0,109, soit 9,45 pour 100.
Sulfate de baryte = 0,677, d'où S^2O^6 = 0,2324, soit 20,04 pour 100.

II. Poids du sel = $0^{gr},625$ (autre cristallisation).
Eau = 0,084, soit 13,44 pour 100.
Oxyde de zinc = 0,069, soit 11,04.
Sulfate de baryte = 0,393, d'où S^2O^6 = 0,135, soit 21,60 pour 100.

	Théorie. S^2TlZnO^8+6Aq	Trouvé. I.	II.	M. Werther.
ZnO.	10,54	9,45	11,04	10,77
TlO.	54,82	»	»	53,70
S^2O^6.	20,68	20,04	21,60	»
6HO.	13,96	»	13,44	»

Sulfate double de cuivre et de thallium. — Ce sel cristallise en petits cristaux verts, assez pâles, isolés les uns des autres et dérivant du prisme rhomboïdal oblique.

Leur analyse m'a fourni les résultats suivants :

I. Poids du sel = $1^{gr},101$.
Eau à 100 degrés = 0,106, soit 9,62 pour 100 (4 équivalents).
Eau à 150 degrés = 0,138, soit 12,50 pour 100 (5 équival.).
Eau à 185 degrés = 0,158, soit 14,30 pour 100 (6 équival.).
Sulfate de baryte = 0,674, d'où S^2O^6 = 0,2314, soit 21,0 pour 100.
Oxyde de cuivre = 0,107, soit 9,81 pour 100.

II. Poids du sel = 0,595.
Oxyde de cuivre = 0,055, soit 9,41 pour 100.
Sulfate de baryte = 0,377, d'où S^2O^6 = 0,129, soit 21,76 pour 100.
Peroxyde de thallium = 0,340, d'où TlO = 0,323, soit 54,80 pour 100.

III. Poids du sel = 0,676. — Oxyde de cuivre = 0,063. — Sulfate de baryte = 0,411, d'où SO^3 = 0,141.

	Théorie. $S^2TlCuO^8+6Aq.$	Trouvé. I.	II.	III.
CuO..	10,30	9,81	9,41	9,32
TlO...	54,96	»	54,80	»
S^2O^6..	20,74	21,00	21,76	20,85
6Aq...	14,00	14,30	»	»

Ce sel se décompose facilement lorsqu'on veut le soumettre à une nouvelle cristallisation.

Sulfate double de thallium et de nickel. — Ce sel ressemble beaucoup, sauf sa belle couleur verte, au sel de zinc; l'aspect cristallographique et l'éclat sont les mêmes.

Analyse : I. Poids du sel = $0^{gr},923$.
Eau à 150 degrés (1) = 0,118, soit 12,78 pour 100.
Sulfate de baryte = 0,581, d'où S^2O^6 = 0,189, soit 20,51 pour 100.
Iodure de thallium = 0,787, d'où TlO = 0,504, soit 54,40 pour 100.
II. Poids du sel = $0^{gr},756$.
Eau à 180 degrés = 0,1035, soit 13,70 pour 100.
Sulfate de baryte = 0,476, d'où S^2O^6 = 0,163, soit 21,61 pour 100.

	Théorie. $S^2TlNiO^8+6Aq.$	Trouvé. I.	II.	M. Werther.
NiO..	9,78	»	»	10,04
TlO..	55,28	54,40	»	»
S^2O^6..	20,86	20,51	21,61	»
6Aq..	14,08	12,78(?)	13,70	13,45
	100,00			

Sulfate double de fer et de thallium. — Ce sel forme des cristaux brillants, d'un vert pâle; la chaleur le boursoufle. Les axes de ces cristaux sont, d'après M. Werther :

$$a : b : c = 0,7085 : 1 : 0,4966.$$

(1) Il n'y a pas de perte sensible à 100 degrés.

Ce sel se produit difficilement, et se décompose lorsqu'on veut le redissoudre.

Analyse : Poids du sel = $1^{gr},080$.

Eau à 150 degrés (1) = 0,125 = 11,57 pour 100.

Sulfate de baryte = 0,718, d'où S^2O^6 = 0,24345, soit 22,54 pour 100.

Iodure de thallium = 0,946, d'où TlO = 0,606, soit 56,10 pour 100.

Oxyde ferrique = 0,116, d'où FeO = 0,1044, soit 9,67 pour 100.

	Théorie. $S^2TlFeO^8 + 6Aq$.	Trouvé.	M. Werther.
FeO..	9,42	9,67	9,7
TlO..	55,52	56,10	»
S^2O^6..	20,94	22,54	21,28
6Aq..	14,13	11,57 (?)	14,06
	100,00		

HYPOSULFITE DOUBLE DE SOUDE ET DE THALLIUM.

Ce sel double a été obtenu par M. H. Werther par la dissolution du protochlorure de thallium dans une dissolution bouillante d'hyposulfite de soude, par le refroidissement il se dépose en aiguilles feutrées. Il se décompose à sec, sous l'influence de la chaleur, en sulfure de sodium, sulfate de soude et sulfate de thallium. M. Werther représente la composition par

$$3NaOS^2O^2, 2TlOS^2O^2 + 10Aq.$$

SÉLÉNITE ET SÉLÉNIATE DE THALLIUM.

Ces sels ont été étudiés par M. Kuhlmann fils (2).

(1) Il se dégage de l'eau à une température supérieure, mais alors il y a décomposition du sel, formation d'oxyde ferrique et perte d'acide sulfurique; cette détermination n'est donc pas exacte.

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, 22 avril 1864.

NITRATE. — PHOSPHATE.

Ces sels ont été étudiés par M. Lamy (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, 3[e] série, p. 409).

Solubilité de ces sels, d'après M. Crookes.

	Eau à 15 degrés.	Eau bouillante.
1 p. de nitrate se dissout dans...	9,4 parties,	moins de 1 vol.
1 p. de phosphate se dissout dans.	201,2 parties,	149 parties.

ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Lorsque l'on fait bouillir du peroxyde de thallium avec de l'acide arsénieux, il y a une réduction rapide, et si la dissolution n'est pas trop étendue, elle dépose par le refroidissement, après filtration, des aiguilles déliées, dures et brillantes. Ce sel ne perd pas d'eau à 150 degrés.

Analyse :

Poids du sel séché à 150 degrés $=$ 0[gr],605.
Iodure de thallium $=$ 0,558, d'où TlO $=$ 0,3574, soit 59,07.

La formule avec laquelle ce résultat s'accorde de préférence est

$$AsTlH^2O^8,$$

qui exige 61,45 pour 100 d'oxyde de thallium.

Ce sel est assez soluble dans l'eau, inaltérable à l'air et à une température de 150 degrés.

Lorsqu'on traite sa dissolution aqueuse par de l'ammoniaque, elle se prend en un magma de cristaux d'un blanc éclatant; ceux-ci filtrés, exprimés et séchés, présentent l'apparence d'une masse feutrée, soyeuse et légère, formée de fines aiguilles enchevêtrées. Ce nouveau sel ne perd pas d'eau à 100 degrés. Sa composition, déduite du dosage de thallium, correspond le mieux à celle de l'arséniate trimétallique

$$AsTl^3O^8,$$

qui exige $TlO = 84,69$ pour 100 ; on a trouvé :

$0^{gr},597$ de sel ont donné 0,766 d'iodure de thallium correspondant à 0,491 de protoxyde, soit 82,26 pour 100.

CHROMATES DE THALLIUM.

Chromate neutre. — Le chromate neutre forme un précipité jaune pâle, ressemblant beaucoup au chromate de plomb, et que l'on obtient par l'addition de chromate de potasse à une dissolution d'un sel de protoxyde de thallium. Ce sel a pour composition $Cr^2Tl^2O^8$.

Bichromate de thallium. — Ce sel est d'un beau rouge orangé, et s'obtient en dissolvant à l'ébullition, le chromate neutre dans de l'acide sulfurique étendu ; par le refroidissement, il se dépose en cristaux microscopiques. Il est anhydre et renferme Cr^2O^6TlO, comme le montre l'analyse suivante :

Poids du bichromate $= 0^{gr},640$ (ne perd pas d'eau par la chaleur). $ITl = 0,644$, d'où $TlO = 0,4265$. Oxyde de chrome $= 0^{gr},145$, d'où $Cr^2O^6 = 0^{gr},1898$.

Ces chiffres, ramenés à 100 parties, donnent :

	Trouvé.	Théorie.
TlO........	66,64	67,60
Cr^2O^6 (1)....	31,22	32,40
	97,86	100,00

Trichromate de thallium. — Ce sel est d'un rouge plus vif que le précédent ; il se forme dans les mêmes circonstances, mais en présence d'un acide sulfurique plus concentré ; il se dépose par le refroidissement à l'état cristallin. Il renferme $(Cr^2O^6)^3, 2TlO$.

Analyse. — Poids du sel 0,424 (ne perd pas d'eau par la cha-

(1) On a constaté une petite perte.

leur) ITl = 0,463, d'où TlO = 0,246. Oxyde de chrome = 0,129 d'où acide chromique = 0,169.

	Trouvé.	Théorie.
TlO......	58,02	58,18
Cr^2O^6......	39,86	41,82
		100,00

D'après M. Crookes (1), ce sel se dissout dans 2814 parties d'eau à 15 degrés, et dans 438,7 d'eau bouillante.

OXALATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Oxalate neutre de thallium. — Ce sel s'obtient par l'action de l'acide oxalique sur l'oxyde ou sur le carbonate de thallium; par l'action de l'acide oxalique sur le peroxyde de thallium, on obtient facilement le bioxalate; en traitant celui-ci par l'oxyde de thallium, jusqu'à réaction alcaline, on obtient un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante et se déposant par le refroidissement en jolis cristaux d'un blanc brillant. Ce sel se dissout, suivant M. Crookes, dans 67,3 parties d'eau à 15 degrés et dans 11 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation. Sa formule a été déterminée par M. Kuhlmann fils (2) qui a trouvé $C^4 Tl^2 O^8$.

J'ai soumis à l'analyse le sel obtenu par l'action de l'oxyde de thallium sur le bioxalate obtenu à l'aide du peroxyde de thallium, et mes résultats s'accordent avec ceux de M. Kuhlmann.

Poids de l'oxalate neutre = 1^{gr},119 (n'a pas perdu d'eau par la dessiccation). Iodure de thallium obtenu = 1^{gr},504, correspondant à 0,963 de protoxyde de thallium. Sulfate de chaux obtenu = 0^{gr},310, soit C^4O^6 = 0^{gr},164.

(1) *Chemical News*, 1864, n° 216, p. 37.

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, 22 avril 1864.

Ces chiffres donnent en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
$2TlO$.......	86,09	86,05
C^4O^6.......	14,66	13,95
	100,75	100,00

Chauffé dans un tube, ce sel se décompose en donnant un dégagement d'acide carbonique et en laissant une masse de thallium métallique fondu. Cette décomposition est représentée par l'équation :

$$Tl^2C^4O^8 = C^4O^8 + 2Tl.$$

Cette réaction peut servir très-avantageusement à la préparation du thallium pur; elle a l'avantage de pouvoir se faire dans des vases de verre et sans que l'on soit exposé à perdre du métal.

L'oxalate neutre de thallium a une réaction légèrement alcaline.

Oxalate acide de thallium. — Ce sel, auquel M. Crookes (1) assigne la formule $C^4HTlO^8 + 2Aq$, est beaucoup plus soluble que le sel neutre; à la température ordinaire, il exige 18 parties d'eau pour se dissoudre; à l'ébullition, il se dissout dans moins que son volume d'eau, et donne une solution sirupeuse. Ce sel perd son eau de cristallisation à 132 degrés; il se présente en prismes volumineux ou en lames nacrées. Il forme assez facilement des solutions sursaturées.

On peut l'obtenir directement par l'action de l'acide oxalique sur le carbonate de thallium; je le prépare par l'action prolongée de l'acide oxalique sur le peroxyde de thallium

$$TlO^3 + 2C^4H^2O^8 = 3HO + 2C^2O^4 + C^4HTlO^8.$$

Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose comme le sel neutre en donnant du thallium métallique;

(1) *Chemical News*, 1864, t. IX, p. 1.

seulement la décomposition est moins nette, le thallium fondu ne se réunit pas en culot.

Lorsque l'on ajoute de l'oxyde de thallium à la solution de ce sel, on obtient immédiatement un précipité cristallin d'oxalate neutre, beaucoup moins soluble (1) que lui et qui se redissout aisément dans un excès d'acide oxalique.

L'oxalate de thallium, aussi bien que l'oxalate de potasse, peut donner des sels doubles avec quelques autres métaux; c'est ainsi que j'ai obtenu les oxalates doubles cristallisés de thallium et de cuivre, de thallium et de zinc, de thallium et de chrome.

Oxalate double de cuivre et de thallium. — Ce sel cristallise en longues aiguilles fines et aplaties comme le sel de potassium correspondant. On l'obtient en dissolvant l'oxalate de cuivre dans une dissolution bouillante d'oxalate neutre de thallium, ou du carbonate de cuivre dans du bioxallate de thallium. Ce sel se décompose en partie lorsqu'on veut le soumettre à une nouvelle cristallisation.

La composition de ce sel double est exprimée par la formule

$$C^4 Tl Cu O^8 + 2 Aq.$$

Analyse :

Poids du sel $=$ 0gr,849.
Perte à 100° $=$ 0,045, soit 5,30 pour 100 (au lieu de 5,27).
Oxyde de cuivre $=$ 0,096, soit 11,31 pour 100 (au lieu de 11,62).
Iodure de thallium $=$ 0,815, d'où TlO $=$ 0,522, soit 61,48 pr 100 (au lieu de 62,04).

C'est là un nouvel exemple des analogies que présente le thallium avec les métaux alcalins.

SELS ORGANIQUES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Les autres sels organiques de protoxyde de thallium ont

(1) D'après M. Kuhlmann fils (*loc. cit.*), c'est le sel neutre qui est le plus soluble; nous pensons qu'il y a là une erreur de sa part, car c'est l'inverse qui a lieu.

été très-bien étudiés et analysés par M. Kuhlmann fils (1); nous n'en avons pas fait une étude spéciale.

Un assez grand nombre d'entre eux sont très-solubles et déliquescents, notamment le formiate qui est peut-être le sel de protoxyde de thallium le plus soluble. Le tartrate aussi est extrêmement soluble; j'en ai plusieurs fois obtenu des cristaux assez volumineux. Les sels décrits par M. Fr. Kuhlmann fils sont, outre les oxalates, les *tartrates, paratratrates, citrate, malate, formiate, acétate, valérianate, benzoate, urate, cyanure, sulfocyanure* et *cyanate, phénate* et *sulfanilate*.

Parmi les faits dignes de remarque qui ont été observés par M. Kuhlmann, nous mentionnerons particulièrement l'existence d'un émétique d'antimoine et de thallium; ce fait vient se joindre à un assez grand nombre du même genre pour démontrer la parenté du thallium avec les métaux alcalins.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Les caractères des sels de protoxyde de thallium sont extrêmement remarquables; ils participent tantôt des sels alcalins, tantôt des sels métalliques proprement dits, particulièrement du plomb; c'est cette diversité de caractères qui a porté M. Dumas à donner au thallium le surnom expressif d'ornithorhynque des métaux. En effet, autant certains caractères tendent à placer ce métal à côté du plomb, autant d'autres le rapprochent des métaux alcalins, et cette diversité montre assez combien peu ces caractères peuvent servir à une classification rationnelle; j'indiquerai plus loin les raisons impérieuses qui doivent faire considérer le thallium comme appartenant au groupe du potassium.

---

(1) *Loc. cit.* — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 431.

Quant aux caractères analytiques de ses protosels, en voici les principaux :

L'*acide chlorhydrique* et les chlorures solubles donnent dans les solutions de protoxyde de thallium, pourvu qu'elles ne soient pas trop étendues, un précipité abondant, caillebotté, de protochlorure de thallium, soluble dans l'eau bouillante, fort peu soluble dans l'eau froide et se déposant par le refroidissement en petits cristaux brillants.

L'*hydrogène sulfuré* versé dans une dissolution acide ou neutre de protoxyde de thallium, n'y produit pas de précipité; dans les dissolutions alcalines, au contraire, il se forme un précipité noir, abondant, s'agrégeant fortement par la chaleur. Ce caractère le fait reconnaître, d'une manière certaine, du plomb, qui est précipitable dans les solutions acides, et permet de le séparer de ce métal.

Les *sulfures alcalins* donnent, dans les solutions neutres ou alcalines, un précipité de sulfure de thallium, insoluble dans un excès de sulfure, et soluble dans les acides.

L'*iodure de potassium* donne, dans les solutions de protoxyde de thallium, un précipité jaune, ressemblant beaucoup à l'iodure de plomb; ce précipité, contrairement à l'assertion de M. Crookes, est insoluble dans un excès d'iodure de potassium; quelquefois il est jaune-verdâtre et parfois rouge, mais peu à peu sa couleur passe toujours au jaune-citron. Il est légèrement soluble dans les alcalis.

Le *bromure de potassium* y produit un précipité blanc caillebotté.

Les *carbonates alcalins* n'y produisent pas de précipité, pas plus que les *alcalis caustiques*; dans les solutions concentrées, cependant, il y a formation d'un précipité cristallin très-dense.

Le *chromate neutre de potasse* y fait apparaître un précipité jaune, ressemblant beaucoup au chromate de plomb, presque insoluble dans l'eau, un peu soluble dans les acides

chauds, et s'en déposant par le refroidissement à l'état de bichromate rouge, cristallin.

Le *phosphate de soude* donne un précipité gélatineux dans les solutions un peu concentrées ; ce précipité est soluble dans l'acide nitrique.

L'*acide oxalique* ne donne pas de précipité dans les solutions de sels de thallium, à cause de la grande solubilité du bioxalate; mais dans une solution d'oxyde ou de carbonate, on obtient un précipité blanc cristallin d'oxalate neutre qui se redissout si l'on ajoute un excès d'acide oxalique.

Le *cyanure de potassium* n'occasionne pas de précipité dans les solutions des sels de thallium.

Le *sulfocyanure* y produit un précipité cristallin blanc, soluble dans l'eau bouillante.

Le *ferrocyanure* n'y produit pas de précipité, à moins que la solution ne soit très-concentrée ; dans ce cas, le précipité se redissout dans un excès de réactif.

Le *permanganate de potasse*, ajouté à une solution d'un sel de protoxyde de thallium, s'y décolore, et l'on observe la formation d'un précipité brun foncé de peroxyde de manganèse et de peroxyde de thallium.

Le *zinc*, plongé dans une dissolution de protoxyde de thallium, y produit des lamelles métalliques brillantes qui se déposent soit au fond du verre, soit sur la lame du zinc; le thallium ainsi précipité est très-oxydable.

Les composés de thallium colorent en vert intense la flamme de l'alcool et celle du gaz, caractère auquel il faut rattacher la belle raie verte qu'ils produisent dans l'appareil spectral.

SELS DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Le peroxyde de thallium précipité par la potasse de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique est susceptible de s'unir aux acides sulfurique et nitrique, comme l'avait

indiqué dès l'abord M. Lamy. Outre ces deux acides et l'acide chlorhydrique, il en est un autre qui le dissout avec assez de facilité, c'est l'acide acétique; enfin, l'acide oxalique se combine aussi directement au peroxyde de thallium, en formant une poudre blanche insoluble, dont la formation est toujours accompagnée d'une quantité plus ou moins considérable d'oxalate de protoxyde. Quant aux autres acides, ils ne paraissent pas pouvoir se combiner directement au peroxyde de thallium, et cela tient à l'insolubilité des sels qu'ils forment; aussi, pour obtenir les sels correspondants, faut-il opérer par double décomposition : c'est ainsi que l'on peut obtenir des phosphates, arséniates, oxalates de peroxyde de thallium.

Les sels de peroxyde de thallium sont très-instables; ceux qui sont solubles, néanmoins, sont cristallisables en cristaux quelquefois volumineux, tels sont le nitrate et l'acétate. L'eau les décompose en en séparant les éléments, et la chaleur en les réduisant en partie. Ces sels paraissent contenir généralement 3 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'oxyde, ce qui est la loi générale. L'eau de combinaison que peuvent contenir ces sels a toujours été dosée par différence; la détermination directe n'est guère possible, et cette détermination n'avait pas d'importance majeure pour l'objet que je me proposais, à savoir : le rapport entre les quantités d'acides et la quantité de peroxyde.

Caractères des sels de peroxyde. — Les sels solubles de peroxyde ne peuvent être dissous que dans une liqueur très-acide; quand on étend ensuite celle-ci d'eau, elle se trouble et donne du peroxyde de thallium, et si l'on ajoute assez d'eau, il ne reste plus de thallium en dissolution.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* en précipitent tout l'oxyde sous forme d'un précipité brun gélatineux si la solution est concentrée; ce précipité ne se dépose que lentement à froid; à chaud il s'agglomère et se dépose alors facilement.

L'*ammoniaque* produit le même effet, seulement la precipitation n'est pas toujours complète, au moins à froid, et elle est tout à fait empêchée en présence de l'acide tartrique.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures alcalins* n'y produisent pas de précipité lorsque le sel est entièrement exempt de protoxyde; s'il ne l'est pas, l'acide chlorhydrique y donnera un précipité jaune de sesquichlorure.

Le *bromure de potassium* agit de même.

L'*iodure de potassium* est instantanément décomposé par les sels thalliques; il se forme un précipité noir d'iode libre mêlé de protoiodure de thallium; si l'on chauffe, tout l'iode se dégage, et l'on obtient un dépôt d'iodure thalleux jaune.

Le *chromate de potasse* ne produit pas de précipité dans les sels de peroxyde de thallium.

Le *ferrocyanure de potassium* y donne un précipité jaune qui devient vert par la chaleur.

Le *cyanure rouge* y donne un précipité jaune verdâtre. La potasse attaque ce précipité en mettant TlO^3 en liberté.

Le *sulfocyanure de potassium* y produit un précipité gris foncé (ressemblant par son aspect à de l'iode précipité); si la solution est très-peu acide, le précipité est jaune et soluble dans l'eau bouillante; la liqueur ne renferme plus alors le thallium qu'à l'état de protoxyde.

L'*acide oxalique* donne un précipité blanc, assez dense, d'oxalate thallique.

L'*acide phosphorique* y donne un précipité blanc gélatineux de phosphate $P(Tl)'''O^8$.

L'*acide arsénique* produit un précipité jaune très-gélatineux.

Ces précipités par des acides paraissent être beaucoup moins solubles encore en présence d'un grand excès d'acide, aussi les sels alcalins de ces acides ne donnent-ils pas toujours ces caractères. L'*acide sulfurique* lui-même donne dans les solutions thalliques, notamment dans le sulfate

5.

thallique, un précipité blanc abondant, dont la composition paraît être la même que celle du sulfate dissous.

SULFATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Ce sulfate a été indiqué en premier lieu par M. Lamy (1). Il s'obtient lorsque l'on traite le peroxyde de thallium par de l'acide sulfurique; si celui-ci est concentré, le mélange s'échauffe de lui-même. En prenant de l'acide sulfurique moyennement concentré, il faut chauffer pour opérer la dissolution, et si l'on s'arrête à une certaine concentration, on obtient, par le refroidissement, de fines aiguilles incolores, et, après quelques jours, la liqueur séparée de ces premiers cristaux dépose des cristaux prismatiques transparents, accompagnés d'une poudre d'apparence amorphe; il reste beaucoup de sulfate en dissolution; en ajoutant de l'acide sulfurique à ces eaux mères, on y occasionne un précipité abondant qui se laisse laver assez facilement, en ayant la précaution de n'opérer ces lavages qu'avec fort peu d'eau à la fois. Tous ces sulfates sont fusibles en une masse jaune demi-fluide qui perd de l'oxygène et de l'acide sulfurique, ce qui reste est du sulfate de protoxyde de thallium.

L'analyse de ces sulfates est très-compliquée, puisqu'en général ils sont mélangés de sulfate de protoxyde. Je pensais que le sulfate thallique cristallisé en prismes pourrait me conduire à une formule rationnelle, mais il n'en a rien été. Les chiffres de mes analyses m'ont conduit à la formule peu probable

$$\left.\begin{matrix}(S^2O^6)^5,\ 3\,TlO^3,\ HO \\ S^2O^6,\ 2\,TlO\end{matrix}\right\} + 24\,HO.$$

$0^{gr},443$ de sulfate avaient donné $TlO^3 = 0^{gr},163$, soit 36,8 pour 100; iodure de thallium $= 0^{gr},167$, d'où $TlO = 0^{gr},107$, soit 24,14 pour 100, et sulfate de baryte $= 0^{gr},335$, d'où $SO^3 = 0^{gr},115$, soit 25,06 pour 100.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 397.

En calculant la quantité d'acide nécessaire pour saturer les 24,14 de protoxyde de thallium, on trouve qu'il en faut 4,55, le reste 21,41 est la quantité d'acide unie au peroxyde. On a en définitive

		Trouvé.	Théorie.
$3\,TlO^3$		36,79	37,72
$2\,TlO$		24,14	23,30
$6\,S^2O^6$	combiné à TlO	4,55	4,41
	combiné à TlO^3	21,41	22,06
25 HO (par différence)		13,11	12,41
			100,00

Je ne donne cette formule que comme une expression approchée de la composition des cristaux que j'ai analysés.

Ces cristaux s'effleurissent à la longue. Quant aux aiguilles qui se déposent en premier, elles paraissent formées par un sulfate qui a pour composition

$$S^2O^6, TlO^3, 5\,HO.$$

Le sel qui accompagne les gros cristaux a été lavé avec un peu d'eau, puis séché dans le vide. Ce sel perd de l'eau lorsqu'on le chauffe à 100 degrés. J'ai fait un assez grand nombre d'analyses de ce sel, mais les résultats en ont été trop variables pour que j'aie essayé d'en tirer une conclusion. Néanmoins, la quantité d'acide sulfurique trouvée a été assez constante; j'en ai obtenu 23,78 pour 100, 22,64 et 23,90 pour 100. La formule $TlO^3, S^2O^6 + 3\,HO$ en exige 22,80. Cette dernière formule correspond à celle d'un sulfate de bismuth.

Enfin, j'ai aussi essayé de déterminer la composition du sulfate précipité par un excès d'acide sulfurique, et les résultats ont été les mêmes que pour le sel précédent. La quantité d'eau que perd ce sel à 100 degrés est égale à 11,63 pour 100. A 100 degrés, cette perte s'élève à 12,7 pour 100, et est alors due en partie à une réduction.

Lorsque l'on fait bouillir une solution de sulfate thalleux

avec de l'oxyde puce de plomb, ou avec du bioxyde de baryum et de l'acide sulfurique, le bioxyde est réduit, il se forme du sulfate de plomb ou du sulfate de baryte, et l'on a du peroxyde de thallium en dissolution à la place du protoxyde, et, si l'action du bioxyde a été assez prolongée, tout le protoxyde de thallium disparaît. En filtrant et concentrant la liqueur filtrée, on obtient un dépôt cristallin de sulfate thallique avec excès d'acide ; on le lave avec un peu d'eau, jusqu'à ce que celle-ci tende à le brunir, puis on le fait sécher dans le vide.

J'ai soumis cette matière cristalline à l'analyse, et, pour n'avoir pas à m'inquiéter de la présence du protoxyde dans la liqueur, j'ai opéré le dosage de l'acide, et celui du peroxyde de thallium à l'aide de liqueurs titrées.

J'ai pesé une certaine quantité de sel, je l'ai traité par une petite quantité d'eau et j'y ai ajouté une quantité déterminée (10^{cc}) d'une liqueur titrée de potasse; tout le peroxyde se trouve précipité, et en titrant ensuite la liqueur alcaline, il est clair que l'on ne dose que l'acide sulfurique qui était primitivement combiné au peroxyde de thallium. Pour doser ce dernier, je l'ai redissous dans de l'acide chlorhydrique, je l'ai réduit par de l'acide sulfureux et je l'ai titré par le permanganate de potasse.

Cette méthode m'a donné des résultats beaucoup plus nets et m'a conduit dans trois analyses différentes au rapport exact de $3\,S^2O^6$ à $2\,TlO^3$, c'est-à-dire à la formule

$$(S^2O^6)^3(TlO^3)^2 = \left.\begin{matrix} 3(S^2O^4)'' \\ 2Tl''' \end{matrix}\right\} O^{12}.$$

NITRATE DE PEROXYDE DE THALLIUM $TlO^3, 3\,AzO^5 + 8\,HO$.

Le peroxyde de thallium se dissout entièrement dans l'acide nitrique, quoique avec une très-grande lenteur; il est bon pour cela de prendre du peroxyde fraîchement précipité; lorsque tout l'oxyde s'est dissous, on laisse refroidir,

et après quelques jours, si la solution a été assez évaporée, on obtient des cristaux quelquefois très-volumineux d'un sel incolore et transparent; souvent ces cristaux sont souillés par un peu d'oxyde qui s'est de nouveau séparé. La solution d'où se sont déposés les cristaux est sirupeuse et peut fournir une nouvelle cristallisation si l'on pousse plus loin l'évaporation.

Ce sel se décompose avec une grande facilité, soit par l'addition de l'eau, soit par une chaleur inférieure à 100 degrés, à moins qu'il ne soit en présence d'acide nitrique. Il est très-déliquescent. Pour les purifier, je les ai lavés avec de l'eau légèrement acide, puis avec un peu d'alcool et je les ai mis dans le vide sec.

L'analyse de ce sel conduit à la formule

$$3\,AzO^5,\ TlO^3 + 8\,HO,$$

que l'on peut aussi écrire

$$\left.\begin{matrix}(AzO^4)^3 \\ Tl'''\end{matrix}\right\} O^6 + 4\,H^2O^2.$$

$1^{gr},297$ mis à l'étuve ont perdu $0^{gr},657$ (eau et acide nitrique); les dernières portions ne sont parties qu'à 150 degrés. A 100 degrés, il ne se dégage que 47,5 pour 100 au lieu de 49,20; le résidu était noir et pesait par conséquent 0,640; il a été transformé en iodure de thallium, qui s'est trouvé peser $0^{gr},9365$, correspondant à 0,645 de peroxyde de thallium (il y avait sans doute eu réduction partielle du peroxyde pendant son exposition à l'étuve).

J'ai aussi opéré l'analyse de ce sel en employant des liqueurs titrées.

Poids du sel : $0^{gr},648$. Je l'ai traité par un peu d'eau, puis j'ai ajouté 10 centimètres cubes de potasse, correspondant à $6^{cc},65$ d'acide sulfurique (à $0^{gr},0423$ par centimètre cube); la liqueur filtrée n'a plus exigé que $2^{cc},7$; la potasse a donc neutralisé une quantité d'acide

nitrique équivalente à $6^{cc},65 - 2,7 = 3^{cc},95$ d'acide sulfurique ($0^{gr},171$), soit 0,269 d'acide nitrique normal AzO^6H. Cette quantité correspond à 41,51 pour 100 ($AzO^5 = 35,58$ pour 100). Le peroxyde précipité a été réduit par l'acide sulfureux et dosé par le permanganate de potasse; il a fallu $7^{cc},3$ de cette dernière liqueur (correspondant à $0^{gr},03906$ de thallium par centimètre cube, ou à $0^{gr},04366$ de peroxyde); il en résulte que le poids du peroxyde contenu dans $6^{gr},640$ de nitrate thallique est de $0^{gr},3187$, soit 49,17 pour 100. Cette quantité correspond assez exactement à 1 équivalent de peroxyde pour 3 équivalents d'acide; le surplus doit évidemment être attribué à de l'eau, car le sel ne contenait pas de protoxyde. Voici les résultats de l'analyse, comparés aux chiffres qu'exige la théorie.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie.
TlO^3	49,17	49,36	49,35
AzO^5	35,58	»	35,06
HO (par différence).	15,59	»	15,59
			100,00

Dans une seconde analyse, je suis arrivé, pour le peroxyde de thallium, à la quantité de 49,36 pour 100, qui est presque la quantité théorique; dans cette seconde analyse je n'ai pas dosé l'acide, parce que j'avais d'abord soumis le sel à la dessiccation.

PHOSPHATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Lorsque l'on ajoute de l'acide phosphorique à une solution sirupeuse de nitrate de peroxyde de thallium, on n'obtient pas tout d'abord de précipité ; mais si l'on ajoute de l'eau au mélange, la liqueur se prend en masse par suite de la production d'un précipité très-volumineux, blanc et gélatineux ; ce précipité est tout à fait insoluble dans l'eau,

mais soluble dans l'acide nitrique concentré et dans l'acide chlorhydrique étendu; il a une apparence cristalline. L'ammoniaque ajoutée à sa solution chlorhydrique y produit un précipité vert d'un phosphate basique, mais, pour peu que l'on ajoute trop d'ammoniaque, le précipité, vert d'abord, brunit par suite de la formation de peroxyde de thallium.

Le précipité de phosphate thallique blanc, étant bouilli avec de l'eau, jaunit, par suite probablement de la formation d'un sel basique. La potasse le décompose immédiatement, en s'emparant de l'acide phosphorique.

L'analyse du précipité blanc a été faite comme celle du nitrate thallique; seulement la détermination volumétrique de l'acide phosphorique est sujette à beaucoup d'incertitude : cependant le chiffre auquel je suis arrivé coïncide avec la formule

$$PO^5TlO^3 = P(Tl)'''O^8;$$

la quantité d'acide trouvée était 20,9 pour 100; celle de l'oxyde de thallium a été trouvée égale à 67,29 pour 100; ces chiffres sont dans les rapports qu'exige la formule ci-dessus.

Si l'on considère la différence, 10,75 pour 100, comme appartenant à de l'eau, ce qui est légitime, puisque le sel ne contenait pas de protoxyde de thallium, on arrive à la formule

$$PO^5TlO^3 + 4HO,$$

qui peut s'écrire

$$\left.\begin{matrix}(PO^2)''' \\ Tl'''\end{matrix}\right\} O^6 + 2H^2O^2,$$

qui exige

$PO^5 = 21,19$ (au lieu de 20,90), $TlO^3 = 68,06$ (au lieu de 67,29) et $HO = 10,75$ (au lieu de 11,58).

Le précipité vert que l'on obtient par une précipitation

incomplète par l'ammoniaque, m'a conduit à assigner à ce précipité la formule

$$PO^5, 2\,TlO^3 + 5\,HO;$$

ces chiffres ont été déduits de l'analyse suivante :

$0^{gr},374$ de précipité ont donné : iodure de thallium (après réduction) = 0,447, d'où TlO^3 = 0,301, soit 85,5 pour 100; et pyrophosphate de magnésie = 0,124, d'où acide phosphorique (PO^5) = 0,0786, soit 12,2 pour 1000.

Ces chiffres, comparés à ceux qu'exige la théorie, donnent

	Trouvé.	Théorie.
PO^5	12,20	12,41
TlO^3	80,50	79,72
HO (par différence)	7,30	7,87
	100,00	100,00

ARSÉNIATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Lorsque l'on ajoute à une solution de nitrate de peroxyde de thallium une solution d'acide arsénique, on y occasionne un précipité gélatineux, très-épais, de couleur jaune-citron. Ce précipité est insoluble dans l'eau bouillante et ne s'y modifie pas, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique. La combinaison obtenue par cette précipitation est un arséniate de peroxyde de thallium. La potasse la décompose, ainsi que l'ammoniaque, en mettant du peroxyde en liberté, ou peut-être un arséniate basique. Il est exempt de sel de protoxyde.

J'ai soumis ce sel à l'analyse, en employant la même méthode que pour l'analyse du nitrate, seulement la détermination de l'acide arsénique est sujette à trop d'incertitude, et je me suis borné au dosage du thallium. Pour cela j'ai dissous le sel dans de l'acide chlorhydrique, j'ai précipité le peroxyde de thallium par de la potasse, je l'ai re-

cueilli, lavé et redissous; après l'avoir réduit par l'acide sulfureux, j'ai ajouté le permanganate.

$0^{gr},644$ d'arséniate traité ainsi ont exigé $8^{cc},7$ de permanganate (dont 10 centimètres cubes correspondaient à $0^{gr},43655$ de peroxyde de thallium) d'où l'on déduit que le sel analysé contenait $0^{gr},380$ de TlO^3, soit 59,0 pour 100.

Cette quantité est très-rapprochée de celle qu'exige la théorie, pour la formule du sel neutre,

$$AsO^5, TlO^3 + 4HO = As(Tl)''' O^8 + 2H^2O^2,$$

correspondant à celle du phosphate obtenu dans les mêmes circonstances, et qui exige $TlO^3 = 60,01$ pour 100.

Lorsque l'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque à la solution chlorhydrique de l'arséniate thallique neutre, on obtient d'abord un précipité abondant blanc, d'un aspect cristallin; ce précipité est très-volumineux, et renferme de l'ammoniaque, même après un lavage prolongé, néanmoins sa proportion est très-faible (0,3 pour 100).

Par la dessiccation, il prend une teinte légèrement jaunâtre qui se rapproche un peu de celle de l'arséniate neutre dont la nuance pâlit au contraire dans les mêmes circonstances. Soumis à l'analyse, le sel sec a donné 61,02 pour 100 de peroxyde de thallium. Sa composition se rapproche donc de celle de l'arséniate précédent, je suis même porté à admettre qu'il n'en diffère que par de l'eau de cristallisation.

Lorsque après avoir précipité ce sel blanc par l'ammoniaque, on ajoute une nouvelle quantité d'ammoniaque à la liqueur filtrée, mais en ayant soin de n'en pas ajouter un excès, on occasionne un précipité jaune qui est de l'arséniate neutre. Enfin, si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, le précipité est brun et la liqueur est colorée en rouge jaunâtre; le précipité est de l'oxyde de thallium ou un arséniate très-basique; après quelques heures, la liqueur filtrée

se trouble et dépose une nouvelle quantité de ce précipité brun. Celui-ci n'a pas été analysé.

ACÉTATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$$(C^4H^3O^3)^3TlO^3, 3HO = \left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)^3\\ Tl'''\end{matrix}\right\} O^6 + 3HO.$$

Le peroxyde de thallium se dissout à l'ébullition dans l'acide acétique concentré, sans qu'il y ait dégagement d'oxygène ou d'acide carbonique. En décantant soigneusement, on a un liquide clair, légèrement jaunâtre, qui, soumis à l'évaporation spontanée, jusqu'à consistance épaisse, abandonne des cristaux volumineux incolores, se présentant sous forme de larges tables appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Les cristaux qui sont sur les bords du cristallisoire sont colorés en brun ou même en noir. Quelquefois ces cristaux sont accompagnés de petits cristaux prismatiques qui sont probablement de l'acétate de protoxyde, mais je n'en ai pas fait l'analyse.

Les cristaux d'acétate de peroxyde de thallium, abandonnés à l'air libre, se décomposent rapidement à leur surface, en perdant de l'acide et en se colorant en brun. Une chaleur de 50 degrés hâte beaucoup cette décomposition, qui est à peu près complète à 100 degrés; le résidu est du peroxyde de thallium noir, en partie réduit à l'état de protoxyde.

Traité par l'eau, ce sel est instantanément décomposé d'une manière complète en ses éléments, peroxyde de thallium et acide acétique.

Analyses. — L'analyse de ce sel a été faite comme celle du nitrate, par dosage volumétrique de l'acide et du peroxyde de thallium. Dans une des analyses, le thallium a été dosé à l'état d'iodure. Ce sel a une composition très-bien définie, comme le montrent mes analyses; malheureusement, dans ce cas encore, je n'ai pas pu doser l'eau directement, et je l'ai déduite par différence.

I. Poids d'acétate cristallisé = $0^{gr},945$. Titre de l'acide sulfurique = $0^{gr},4103$ par 10 centimètres cubes. On a ajouté 10 centimètres cubes de potasse correspondant à $7^{cc},9$ d'acide sulfurique; au lieu de cette quantité d'acide, il n'en a plus fallu que $1^{cc},1$, d'où il suit que le poids de l'acétate renferme une quantité d'acide acétique correspondante à $6^{cc},8$ d'acide sulfurique ($0^{gr},278$), c'est-à-dire $0^{gr},356$, soit 37,64 pour 100.

Le peroxyde réduit par l'acide sulfureux, a fourni $0^{gr},766$ d'iodure TlI, correspondant à $0^{gr},528$ de peroxyde, soit 55,83 pour 100.

II. Poids de l'acétate (autre préparation) = $0^{gr},889$. Titre de l'acide sulfurique = $0^{gr},4323$ d'acide par 10 centimètres cubes. On a ajouté au sel 10 centimètres cubes de potasse correspondant à $6^{cc},65$ d'acide sulfurique; au lieu de cette quantité d'acide, il n'en a plus fallu que $0^{cc},65$ pour neutraliser la potasse; ce sel renferme donc une quantité d'acide acétique ($C^4H^3O^3$) correspondante à 6 centimètres cubes d'acide sulfurique ($0^{gr},2594$), c'est-à-dire $0^{gr},3305$, soit 37,18 pour 100.

Le peroxyde de thallium précipité par la potasse, redissous dans de l'acide chlorhydrique et réduit par l'acide sulfureux, a été titré par le permanganate de potasse (10 centimètres cubes = $0^{gr},43655$ de peroxyde du thallium); il en a fallu $11^{cc},4$, ce qui correspond à $0^{gr},4956$ de peroxyde, soit 55,98 pour 100.

En réunissant ces chiffres, on voit qu'ils sont assez rapprochés des chiffres théoriques.

	I.	II.	Théorie.
TlO^3	55,83	55,98	55,89
$3(C^4H^3O^3)$	37,64	37,18	37,50
3 HO	6,53	6,84	6,61
	100,00	100,00	100,00

On voit aussi que la quantité d'eau est en rapport très-simple avec la quantité d'acide.

OXALATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Lorsque l'on traite du peroxyde de thallium en suspen-

sion dans l'eau, par de l'acide oxalique, il se transforme très-rapidement en une poudre cristalline blanche insoluble ou très-peu soluble dans l'eau bouillante; si l'on cesse de chauffer aussitôt que ce corps s'est produit et que l'on filtre, on a de l'oxalate de peroxyde de thallium.

Je ne suis pas parvenu à obtenir ce sel à l'état de pureté, et cela n'a rien qui doive surprendre si l'on pense à la facilité avec laquelle l'acide oxalique s'oxyde d'un côté, et de l'autre avec laquelle se réduit le peroxyde de thallium; aussi dans tous les oxalates thalliques que j'ai soumis à l'analyse, était-il toujours mélangé d'oxalate de protoxyde. Chauffé à 100 degrés, ce sel perd 11 pour 100 de son poids; à 150 degrés, cette perte s'élève à 18,1 pour 100; à cette température le sel est entièrement transformé en oxalate de protoxyde.

Mes analyses ayant toutes porté sur un oxalate souillé de quantités plus ou moins grandes de protoxyde, il serait superflu de les reproduire. Je mentionnerai néanmoins le résultat de l'une d'entre elles, faite comme celle de l'acétate, dont j'ai donné le détail, et qui m'a donné pour les rapports de l'acide oxalique au peroxyde de thallium les nombres 2295 : 4897; ce rapport est sensiblement égal à $3C^2O^6 : TlO^3$, c'est-à-dire 108 : 228; le premier est égal à 0,469 et le second à 0,479. Ces chiffres conduisent à la formule de l'oxalate thallique neutre

$$(C^4O^8)^3Tl^2 = \left.\begin{array}{r}(\overline{C^4O^4})''^3\\ Tl'''^2\end{array}\right\} O^{12},$$

c'est-à-dire qu'il représente 3 molécules d'acide oxalique dont tout l'hydrogène (6) est remplacé par du thallium triatomique $2(Tl)'''$.

On obtient aussi cet oxalate en précipitant un sel de peroxyde de thallium, acétate ou nitrate, par de l'acide oxalique; celui dont j'ai mentionné l'analyse a été obtenu par précipitation du nitrate.

Les résultats de cette étude sur les sels de peroxyde de thallium ne sont pas encore très-satisfaisants, cependant je crois avoir établi que ces sels suivent les lois ordinaires de la saturation des acides. La difficulté dans l'étude de ces corps, comme on peut s'en convaincre, consiste moins dans leur préparation et dans leur analyse, que dans cette circonstance qu'il est rare que ces sels soient exempts de sels thalleux correspondants; cela a lieu même pour le nitrate, et celui qui se prête le mieux à une étude est certainement l'acétate.

DOSAGE DU THALLIUM DANS SES SELS, ET SA SÉPARATION DES AUTRES MÉTAUX.

Le dosage du thallium présente de sérieuses difficultés, basées principalement sur l'insolubilité incomplète de la plupart de ses sels et sur la volatilité facile de ses combinaisons, qui ne peuvent, par conséquent, pas être calcinées sans éprouver une perte de poids considérable; on en est donc réduit à peser les précipités dans des filtres tarés, et l'on sait combien cette méthode est sujette à des incertitudes de pesées. On peut, à la vérité, doser le thallium par une méthode volumétrique que j'ai fait connaître il y a deux ans, et qui repose sur l'action du permanganate de potasse sur les sels de protoxyde de thallium, ramenés à l'état de protochlorure. Cette méthode est expéditive, mais elle participe des inconvénients inséparables des méthodes volumétriques. Les modes de dosage par pesées que l'on peut employer sont basés sur l'insolubilité de l'iodure, du chromate, du chloroplatinate ou du peroxyde de thallium; je passerai successivement ces différentes méthodes en revue, en en signalant les inconvénients et les avantages.

Quant à la séparation du thallium des autres métaux, elle est très-facile et généralement très-rigoureuse; j'exposerai en quelques mots les principes qu'il faut suivre pour opérer cette séparation.

Dosage du thallium à l'état d'iodure. — Cette méthode de dosage du thallium est celle que j'ai suivie généralement, concurremment avec celle du permanganate de potasse : mais elle est loin d'être assez rigoureuse, parce qu'une portion de l'iodure se dissout toujours à la fin des lavages.

Pour opérer par cette méthode, il faut faire la précipitation à froid, dans un vase ouvert, que l'on puisse facilement nettoyer, car il s'attache une quantité considérable d'iodure de thallium aux parois du verre ; en attendant pendant dix à douze heures, on peut séparer les eaux mères par décantation, puis opérer un premier lavage, en ajoutant une assez grande quantité d'eau, et quelques gouttes d'iodure de potassium : l'iodure de thallium est en effet beaucoup moins soluble dans l'iodure de potassium que dans l'eau pure. On filtre alors, sur un filtre séché à 100 degrés et taré, et, quand le précipité est bien égoutté, on le lave à l'eau distillée et l'on continue ce lavage tant que la liqueur filtrée reste claire ; aussitôt qu'elle se trouble à la surface, on a la preuve que le lavage est assez avancé. Le trouble qui se produit par les eaux du lavage tombant dans la liqueur filtrée provient de ce que l'eau distillée dissout assez d'iodure de thallium pour se troubler par l'iodure de potassium existant en excès dans la première liqueur filtrée.

En opérant de la sorte, les pertes ne sont pas considérables (1). Si le lavage ne devait pas être complet, ce que l'on reconnaitrait à l'aide de réactifs appropriés aux substances qui peuvent se trouver dans les eaux mères, il faudrait prolonger les lavages, mais en ayant soin d'ajouter au commencement quelques gouttes d'iodure de potassium pour empêcher la dissolution de l'iodure de thallium, puis

(1) Je n'ai malheureusement pas suivi cette marche rigoureuse dans tout le cours de mes travaux ; elle ne m'a été indiquée peu à peu que par l'expérience : aussi mes analyses s'en ressentent-elles et offrent-elles, pour un déficit de thallium.

on achèverait le lavage à l'eau pure jusqu'à l'apparition d'un trouble dans la liqueur filtrée.

Quand le lavage est terminé, on laisse égoutter le filtre, puis on le porte à l'étuve à eau bouillante, placé entre deux verres de montre, et on l'y laisse jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids.

M. Werther recommande d'opérer la précipitation en présence de l'ammoniaque.

Pour trouver la quantité de thallium correspondant au poids de l'iodure obtenu, on le multiplie par le facteur constant 0,6163 $\left(\frac{Tl}{TlI}\right)$ (1); pour obtenir la quantité de protoxyde correspondante, on multiplie par le facteur constant 0,6405 $\left(\frac{TlO}{TlI}\right)$; enfin, si l'on a à déterminer le peroxyde de thallium, on emploie le facteur 0,6888 $\left(\frac{TlO^3}{TlI}\right)$.

Dosage du thallium à l'état de chloroplatinate. — Cette méthode a été particulièrement recommandée par M. Kuhlmann fils (2). Elle a pour elle la grande insolubilité du chloroplatinate de thallium (*voir* p. 26). La pesée a lieu dans des filtres tarés et séchés à 100 degrés. La quantité de thallium est donnée en multipliant le poids de ce sel, qui a pour composition $PtCl^2, TlCl$, par le nombre $0,4981 = \left(\frac{Tl}{PtCl^2, TlCl}\right)$. Le chloroplatinate a le grave inconvénient de passer à travers les filtres.

Dosage par le chlorure. — On peut, lorsque l'on n'a pas besoin d'une grande exactitude, doser le thallium à l'état de protochlorure. A cet effet, on précipite la solution de thallium à froid par l'acide chlorhydrique, recueillant le précipité sur un filtre taré, et le lavant à l'alcool fort.

Facteur constant pour calculer le thallium = 0,8518.

(1) Tl = 204.

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, t. I (2e série), p. 331.

Dosage à l'état de peroxyde. — Ce dosage a été recommandé par M. Werther (1). C'est peut-être de toutes les méthodes la plus défectueuse, parce que, d'après M. Werther lui-même, cet oxyde se réduit en partie à l'état de protoxyde par la dessiccation ; cette perte de poids par la réduction est compensée en partie par l'absorption de l'acide carbonique de l'air ; en outre, il est très-difficile de chasser toute l'eau du peroxyde. Sans ces circonstances, la méthode serait avantageuse, à cause de l'insolubilité à peu près absolue du peroxyde.

Néanmoins, ce procédé est commode dans certains cas : voici comment il faut opérer.

Si le thallium se trouve à l'état de peroxyde dans les liqueurs, on précipitera celle-ci directement par la potasse, plutôt que par l'ammoniaque qui peut en dissoudre s'il y a des chlorures en présence, et qui ne le précipiterait pas en présence de l'acide tartrique. La précipitation étant opérée, on filtre et on lave le précipité à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent d'être alcalines. Il est bon d'opérer la précipitation à l'ébullition, et dans une liqueur un peu étendue, parce que le précipité s'y réunit beaucoup plus facilement, et peut être lavé plus promptement.

Dosage à l'état de chromate neutre de thallium. — On peut aussi avoir recours au dosage par le chromate ; celui-ci s'effectue en précipitant la liqueur par le chromate neutre de potasse, en ayant soin de la neutraliser d'abord par un alcali et d'éliminer les métaux autres que les métaux alcalins. Cette méthode est peut-être aussi recommandable que la précédente, mais je ne l'ai expérimentée que trois ou quatre fois, précisément à cause des séparations préliminaires qu'il faut effectuer. Du reste la pesée a lieu dans des filtres tarés, comme dans les méthodes précédentes.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CXI, p. 385.

on toutes ces méthodes sont applicables, avec la plus grande d[illegible]ilité, au dosage du thallium se trouvant dans une dissolution à l'état de peroxyde. Il suffit pour cela, sauf néanmoins le cas où l'on veut faire le dosage à l'état de peroxyde de thallium, de ramener ce métal à l'état de protoxyde, ce qui se fait, le plus facilement et sans inconvénient à l'aide de l'acide sulfureux.

Lorsque, dans une dissolution, on a du thallium à l'état de protoxyde en même temps que du thallium à l'état de peroxyde, on peut ou bien employer la méthode volumétrique qui suit, ou bien commencer par précipiter le peroxyde de thallium par la potasse, puis, dans la liqueur filtrée, le protoxyde de thallium par l'iodure de potassium.

Dosage volumétrique du thallium, par le permanganate de potasse. — J'ai fait connaître, il y a déjà quelque temps (1), une méthode de dosage volumétrique du thallium, basée sur l'action oxydante que le permanganate de potasse exerce sur le protochlorure de thallium; j'avais été poussé à rechercher et à expérimenter cette méthode à cause des difficultés que présentent les autres modes de dosage de ce métal.

Les combinaisons du thallium passent très-facilement de l'état de peroxyde à l'état de protoxyde, et réciproquement; cette première transformation est opérée presque instantanément par l'acide sulfureux. Lorsque l'on ajoute une solution de permanganate de potasse à une dissolution chaude de protochlorure de thallium, ou d'un autre sel de thallium auquel on a ajouté de l'acide chlorhydrique et assez d'eau pour dissoudre à chaud le protochlorure formé, il y a décoloration, et cette décoloration a lieu tant qu'il reste du protochlorure dans la liqueur. Cette réaction est instantanée, et on conçoit qu'elle peut servir de base à une mé-

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. V, p. 352; 12 juin 1863.

thode de dosage du thallium, aussi bien qu'elle sert à titrer une dissolution de fer. J'ajouterai même que pour le thallium la fin de la réaction est beaucoup plus facile à saisir que pour le fer, car on passe brusquement d'une solution incolore à une coloration, tandis que pour le fer la liqueur jaunit de plus en plus, et ce n'est que par l'habitude que l'on juge avec certitude du terme de l'opération.

L'action du permanganate de potasse sur le protochlorure de thallium, en présence de l'acide chlorhydrique, peut être exprimée par l'équation

$$\underbrace{2Mn^2KO^8}_{\text{Permanganate de potasse.}} + \underbrace{5TlCl}_{\text{Protochlorure de thallium.}} + 16HCl = \underbrace{5TlCl^3}_{\text{Perchlorure de thallium.}} + 4MnCl + 2KCl + 16HO.$$

L'oxydation du fer dans les mêmes circonstances s'exprime par

$$\underbrace{Mn^2KO^8}_{\text{Permanganate.}} + \underbrace{10FeCl}_{\text{Protochlorure de fer.}} + 8HCl = \underbrace{5Fe^2Cl^3}_{\text{Sesquichlorure de fer.}} + 2MnCl + KCl + 8HO.$$

Si nous doublons la première équation, nous verrons que pour 10 équivalents de protochlorure de thallium il faut quatre fois plus de permanganate de potasse que pour 10 équivalents de protochlorure de fer. En effet, 1 équivalent de fer a besoin, pour passer de l'état de protochlorure (FeCl) ou de protoxyde (FeO) à celui de sesquichlorure $\left(FeCl^{1\frac{1}{2}}\right)$ ou de sesquioxyde $\left(FeO^{1\frac{1}{2}}\right)$, de $\frac{1}{2}$ équivalent de chlore ou d'oxygène, tandis que 1 équivalent de thallium, pour subir la même transformation, aura besoin de 2 équivalents de chlore ou d'oxygène, c'est-à-dire quatre fois plus. Nous pouvons établir ce parallèle de la

manière suivante :

$$2(FeCl) + Cl = Fe^2Cl^3, \qquad 2FeO + O = Fe^2O^3,$$
$$2(TlCl) + 4Cl = 2(TlCl^3), \qquad 2TlO + 4O = 2(TlO^3).$$

On voit par là que l'on pourra titrer une solution de permanganate de potasse au moyen de fer pur, comme si elle devait servir au titrage de ce métal ; seulement, ce qui correspondait à 4 équivalents de fer $(4 \times 28 = 112)$ correspondra à 1 équivalent de thallium (204), c'est-à-dire que si 10 divisions, par exemple, de permanganate correspondent à $0^{gr},112$ de fer, elles correspondront à $0^{gr},204$ de thallium.

Cela posé, pour doser le thallium par cette méthode, on commence par faire une solution de permanganate de potasse cristallisé, dans l'eau distillée, et on la titre au moyen d'un poids connu de fer pur dissous dans l'acide chlorhydrique pur, en suivant les précautions indiquées pour le dosage de fer, puis on calcule par la proportion

$$\underset{(4Fe).}{112} : \underset{(Tl).}{204} = \underset{\text{(Poids de fer pour } 10^{cc} \text{ de liqueur).}}{P} : \underset{\text{(Poids de thallium pour } 10^{cc}\text{).}}{P'}$$

Cette solution, si elle a été préparée à l'aide de permanganate cristallisé, se conserve pendant longtemps sans altération.

On peut aussi titrer cette liqueur directement par du thallium pur ou par un sel de thallium, par exemple l'alun.

Pour titrer une solution de thallium par cette méthode, on dissout le sel à analyser dans 350 à 400 centimètres cubes d'eau (pour 1 gramme environ de thallium), on chauffe vers 75 degrés et on ajoute 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, puis on y verse goutte à goutte le permanganate ; aussitôt que celui-ci cesse de se décolorer immédiatement, on arrête cette addition et l'on note le nombre de divisions ajoutées. S'il y avait doute pour cette lecture, rien ne serait plus facile que de recommencer

l'opération, il suffirait pour cela de faire bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux jusqu'à ce que l'excès de celui-ci ait été chassé, et de procéder à un nouveau titrage.

Cette méthode s'applique facilement au dosage du thallium contenu dans un sel à l'état de peroxyde; pour cela, on commence par le réduire à l'aide de l'acide sulfureux, puis on ajoute la liqueur titrée.

Outre l'avantage de la rapidité, cette méthode y joint celui de pouvoir doser facilement le thallium dans un composé ou dans un mélange renfermant ce métal à l'état de protoxyde et de peroxyde à la fois.

Pour cela, on dissout le sel dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, en étendant la liqueur jusqu'à 350 à 400 centimètres cubes pour 1 gramme environ de thallium, puis on titre directement; ce premier titrage indique la quantité de thallium contenue dans le composé à l'état de protoxyde; puis on réduit toute la liqueur à l'aide de l'acide sulfureux, et, quand l'excès de celui-ci a été chassé par l'ébullition, on procède à un second titrage qui donne la quantité totale du thallium. En retranchant le premier résultat du second, on trouve la quantité de thallium renfermée à l'état de peroxyde dans le composé analysé.

Il est clair que cette méthode ne s'applique que dans le cas de l'absence du fer et de quelques autres métaux, ainsi que des combinaisons organiques. Si l'on se trouvait dans ce cas, et que l'on voulût doser le thallium par cette méthode, il faudrait commencer par l'isoler, en employant les moyens de séparation qui sont indiqués plus bas.

Pour expérimenter cette méthode, que du reste j'ai employée dans un grand nombre de cas, j'ai fait les expériences suivantes :

Première expérience. — J'ai dissous $0^{gr},884$ de thallium pur dans de l'acide sulfurique, j'ai étendu d'eau, ajouté une dizaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et quelque peu d'acide sulfureux pour être sûr du degré d'oxy-

dation de thallium; puis, après expulsion complète de l'acide sulfureux par l'ébullition, j'ai procédé au titrage : il a fallu $27^{cc},3$ de permanganate de potasse. Pour être sûr du degré d'oxydation auquel passe le thallium dans cette réaction, j'ai dissous $0^{gr},371$ de fer pur dans l'acide chlorhydrique, et j'ai ajouté, après avoir suivi les prescriptions indiquées pour cette analyse, la liqueur manganique : il en a fallu $21^{cc},5$. En ramenant ces chiffres à ce qu'ils seraient pour des quantités correspondantes aux équivalents du thallium et du fer, on trouve qu'il aurait fallu exactement

63 centimètres cubes de permanganate pour $2^{gr},04$ de thallium (représentant 1 équivalent),

$16^{cc},1$ de permanganate pour $0^{gr},28$ de fer (représentant 1 équivalent),

et on voit que l'équivalent de thallium exige sensiblement quatre fois plus de permanganate que l'équivalent de fer, comme je l'ai déduit plus haut; et il est clair, d'après cette expérience, que le thallium passe bien réellement de l'état de protochlorure à celui de perchlorure.

Deuxième expérience. — On a dissous de même $1^{gr},052$ de thallium, et il a fallu ajouter à cette solution $32^{cc},4$ de la même liqueur permanganique, ce qui, ramené comme ci-dessus à $2^{gr},04$ de thallium, correspond à $62^{cc},8$ au lieu de 63 centimètres cubes : on voit que ces résultats, s'ils ne sont pas très-rigoureux, sont au moins parfaitement comparables.

Troisième expérience. — On a dissous $1^{gr},017$ d'alun de thallium cristallisé et convenablement séché, et on a opéré comme précédemment : il a fallu $9^{cc},8$ de permanganate de potasse. Pour trouver le poids de thallium contenu dans l'alun, nous poserons la proportion :

$$63^{cc} : 0,204 \quad \text{ou} \quad 10^{cc} : 0^{gr},3238 = 9^{cc},8 : x,$$

et nous trouvons $x = 0^{gr},317$; ce qui correspond à 31,2 pour 100 de thallium, au lieu de 31,9 qu'exige la formule de l'alun.

Je me bornerai à ces exemples, pensant qu'ils suffiront pour faire apprécier le degré d'exactitude de cette méthode; on peut en trouver du reste d'autres exemples dans le cours de mes analyses.

Quant aux modes de séparation du thallium d'avec les autres métaux, ils sont d'une grande facilité et s'opèrent généralement avec toute la rigueur désirable. Une circonstance qui favorise beaucoup ces opérations, c'est la facilité avec laquelle le thallium passe d'un état d'oxydation à l'autre. Pour certaines opérations, il est bon d'avoir le thallium à l'état de protoxyde; pour d'autres, au contraire, il vaut mieux le ramener à l'état de peroxyde. Les caractères si tranchés des combinaisons thalliques favorisent aussi ces opérations.

En présence des métaux proprement dits, la meilleure manière de séparer le thallium, d'une manière générale, est de précipiter d'abord le mélange par l'hydrogène sulfuré, afin d'éliminer tous les métaux appartenant aux groupes analytiques du plomb et de l'étain, puis de précipiter le thallium par l'iodure de potassium, ou bien les métaux qui l'accompagnent par des agents spéciaux.

Pour séparer le thallium des métaux alcalins, on peut le précipiter par l'iodure de potassium, par le chromate de potasse ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou bien, si les circonstances le permettent, le transformer en perchlorure en le traitant par l'eau régale, puis le précipiter par la potasse, ou bien, ce qui revient à peu près au même, rendre la liqueur alcaline, et la traiter par un courant de chlore, jusqu'à refus; de cette manière on précipite tout le thallium à l'état de peroxyde.

Séparation du thallium et du plomb. — Cette séparation

peut s'effectuer en précipitant la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, ou bien en précipitant le plomb à l'état de sulfate.

Si le mélange des sels est insoluble, on peut le traiter par l'eau régale, qui transformera le thallium en perchlorure et laissera la majeure partie du plomb à l'état insoluble, la portion de ce métal qui pourra exister en dissolution sera facilement séparée par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Tous les cas se réduisent à ceux-ci : dans le cas de la solubilité du mélange, séparation par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique; dans le cas de l'insolubilité, traitement par l'eau régale.

Séparation du thallium et du mercure. — Le mercure accompagne assez souvent le thallium dans les boues des chambres de plomb; on arrive très-aisément à séparer ces deux métaux de leur dissolution, en précipitant celle-ci par de l'iodure de potassium en excès; l'iodure de mercure se redissout facilement dans cet excès, tandis que l'iodure de thallium restera d'autant moins en solution qu'il se trouvera en présence d'une plus grande quantité d'iodure alcalin.

Cette séparation peut aussi avoir lieu à l'aide de l'hydrogène sulfuré, ou bien en précipitant le mercure par la potasse.

Si le thallium se trouve à l'état de peroxyde et le mercure à l'état de sous-oxyde, le mieux sera de précipiter le tout par la potasse, de l'oxyder sous l'influence du chlore, ce qui ramène au cas suivant :

Si le thallium et le mercure se trouvent tous deux au maximum, le mieux est de les ramener à l'état de chlorures, en les précipitant par la potasse et redissolvant les précipités par l'acide chlorhydrique; en neutralisant aussi exactement que possible la liqueur par un alcali (un léger excès de celui-ci ne gêne pas), et ajoutant de l'iodure de potassium en excès, on précipite les métaux à l'état d'iodure;

celui de mercure se redissout, tandis que celui de thallium se sépare en même temps que de l'iode libre : en faisant bouillir la liqueur, on ramène rigoureusement le thallium à l'état de protoiodure, et l'excès d'iode se volatilise.

Séparation du thallium et de l'argent. — Elle s'effectue très-facilement par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite que l'argent en solution acide; si le thallium se trouve à l'état de peroxyde, on commencera par le réduire.

Si les deux métaux sont à l'état de chlorure, on peut perchlorurer le thallium et l'enlever par l'eau au chlorure d'argent. S'ils sont à l'état d'iodure, il faudra traiter le mélange par l'acide nitrique pour décomposer l'iodure de thallium, qu'on séparera ensuite facilement de l'argent.

Séparation du thallium et du cuivre. — On ramène le thallium à l'état de protoxyde, si déjà il ne se trouve comme tel dans la liqueur, puis on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse; le thallium reste en dissolution.

Séparation du thallium, de l'antimoine, de l'étain et du bismuth. — Cette séparation s'opérerait sans doute très-bien en précipitant la dissolution par l'hydrogène sulfuré. Si l'on avait un alliage de thallium et d'étain ou d'antimoine, en le traitant par l'acide nitrique on dissoudrait le thallium, tandis que l'étain ou l'antimoine resterait à l'état d'acide stannique ou d'acide antimonique.

Séparation du thallium et du cadmium. — Cette séparation peut avoir lieu par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipitera que le cadmium en dissolution acide, ou par l'iodure de potassium, qui ne précipitera que le thallium.

Séparation du thallium et du zinc. — Lorsque ces deux métaux se trouvent réunis, si le thallium est à l'état de peroxyde, on peut le ramener à l'état de protoxyde, et précipiter le zinc par un carbonate alcalin, ou le thallium par un iodure.

Séparation du thallium et du fer. — Si les deux métaux se trouvent à l'état de protoxyde (sulfate double de prot-

oxyde et de thallium), on précipite le thallium par l'iodure de potassium. Si l'un des métaux se trouve à l'état de peroxyde, on commence par réduire le tout à l'état de protoxyde, et l'on opère de même. Si c'est le fer qui est à l'état de peroxyde et le thallium à l'état de protoxyde (alun ferrique), on peut aussi précipiter le fer à l'état de sesquioxyde, le thallium restera en dissolution. Enfin, si les deux métaux se trouvent à l'état de peroxyde, le mieux sera de les réduire d'abord à l'état de protoxyde.

Séparation du thallium d'avec le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome et l'aluminium. — Si le thallium se trouve à l'état de protoxyde, sa séparation d'avec tous ces métaux se fera facilement en précipitant ceux-ci par un alcali ou par un carbonate alcalin (potasse ou ammoniaque, suivant les cas), et précipitant le thallium par l'iodure de potassium dans la liqueur filtrée.

Si le thallium se trouvait avec ces métaux à l'état de peroxyde, il serait précipité avec eux par les alcalis; il faudrait, dans ce cas, le réduire d'abord par l'acide sulfureux.

Séparation du thallium d'avec la baryte, la strontiane et la chaux. — On peut précipiter ces dernières bases à l'état de sulfates, en ajoutant de l'alcool à la dissolution, ou, ce qui vaudra mieux, à l'état de carbonate; on peut aussi commencer par précipiter le thallium à l'état d'iodure. S'il se trouvait à l'état de peroxyde, on le réduirait par l'acide sulfureux.

Séparation du thallium et de la magnésie. — On précipite le thallium à l'état d'iodure, puis, dans la liqueur filtrée, le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Séparation du thallium d'avec les autres alcalis. — Cette séparation se fera toujours très-facilement, que le thallium se trouve dans le mélange à l'état de protoxyde ou à l'état de peroxyde. Dans le premier cas, on précipitera le thallium à l'état d'iodure, en employant l'iodure de baryum pour

opérer cette précipitation. En séparant ensuite l'excès de baryte par l'acide sulfurique, on n'aura en solution que les alcalis que l'on traitera par les méthodes ordinaires.

Dans le second cas, si le thallium existe à l'état de peroxyde, on peut, ou bien ramener celui-ci à l'état de protoxyde, par l'addition de l'acide sulfureux, ou bien précipiter le peroxyde par la baryte caustique.

Dans le cas où les alcalis se trouveraient à l'état de sulfates, il faudrait d'abord les transformer en chlorures en précipitant leur solution par le chlorure de baryum, avant de précipiter le peroxyde de thallium par la baryte.

ORIGINE ET EXTRACTION DU THALLIUM.

Le thallium, avons-nous vu, a été découvert par M. Crookes dans un dépôt sélénifère du Harz et dans certains échantillons de soufre de Lipari, et nous avons indiqué sommairement comment il avait isolé le thallium à l'état pulvérulent, pensant avoir affaire à un congénère du sélénium. Un peu plus tard, M. Lamy découvrait le thallium dans les dépôts de chambres de plomb de la fabrique de M. Kuhlmann à Loos, et en déterminait le véritable caractère.

Les dépôts des chambres de plomb dans lesquels M. Lamy avait découvert le thallium provenaient de la combustion de pyrites belges employées pour la fabrication de l'acide sulfurique, et se formaient dans une chambre supplémentaire, placée par M. Kuhlmann en avant des chambres où se fait l'oxydation de l'acide sulfureux, pour retenir les corps solides, notamment l'acide arsénieux, que ce gaz entraînait en se formant par la combustion des pyrites; il serait beaucoup plus difficile de retrouver le thallium dans les résidus des fabriques où cette précaution n'est pas prise, car tout le thallium se rassemble dans cette première chambre. Outre ce métal et l'acide arsénieux, ces dépôts

renferment du séléuium et du mercure; le thallium s'y trouve dans la proportion de $\frac{1}{2}$ jusqu'à 1 pour 100.

Certaines pyrites ne renferment pas de thallium : telles sont celles de Saint-Bel, près Lyon; celles que l'on employait à l'époque où M. Lamy fit ses recherches provenaient d'Oneux, près de Spa. Il se rencontre encore dans d'autres pyrites, notamment dans celles de Theux, de Namur et de Philippeville en Belgique, dans celles d'Alais, dans le Gard, et dans certaines pyrites d'Espagne; M. Lamy en a aussi trouvé dans un échantillon des environs de Nantes et dans les pyrites blanches de la Bolivie. M. Bœttger l'a rencontré en abondance dans les dépôts de la fabrique d'Oker, près Goslar, dans le Harz, où l'on travaille avec les pyrites du Rammelsberg.

D'après M. Crookes, le thallium se trouve rarement dans les pyrites non cuivreuses.

M. Bœttger a constaté que le thallium n'accompagne pas constamment le sélénium. Ainsi les dépôts thallifères de la fabrique d'Aix-la-Chapelle ne renferment pas de sélénium, tandis que les dépôts sélénifères de Zwikau sont exempts de thallium.

Toutes ces pyrites ne contiennent que des quantités très-faibles de thallium, $\frac{1}{100000}$ environ, d'après l'estimation de M. Lamy; aussi l'extraction directe du thallium des pyrites serait-elle une opération pénible, et il vaut mieux avoir recours aux résidus des fabriques d'acide sulfurique où l'on emploie des pyrites thallifères.

Dans ses premières recherches (1), M. Lamy extrayait le thallium des boues des chambres de condensation en les traitant par l'eau régale, épuisant ensuite par l'eau bouillante, qui abandonnait du chlorure de thallium jaune par le refroidissement; en faisant passer de l'acide sulfureux dans les eaux mères de ces cristaux, on occasionnait un nouveau

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 412.

dépôt, formé de protochlorure de thallium, de sulfate de plomb et de sélénium; en traitant ce dépôt par de l'acide sulfurique, étendant d'eau et filtrant le sulfate de plomb et le sélénium insolubles, il précipitait le sulfate de thallium par l'acide chlorhydrique.

Il vaut mieux faire bouillir le dépôt avec cinq fois environ son poids d'eau, neutraliser la majeure partie de l'acide sulfurique par de la chaux, filtrer et précipiter la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique; le chlorure de thallium s'étant réuni, on le recueille, on le lave et on le sèche, puis on le décompose par l'acide sulfurique concentré et chaud; on étend d'eau le sulfate formé, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, et on fait cristalliser la liqueur filtrée; le sulfate de thallium ainsi obtenu est pur et peut servir à la préparation du thallium métallique, en suivant la marche qui a été indiquée pour la préparation de ce métal (*voir* p. 14).

Dans la grande fabrique de vitriol de zinc de Goslar, dans le Harz inférieur, on obtient des eaux mères qui sont très-riches en thallium. Un kilogramme de ces eaux mères renferme $0^{gr},500$ de chlorure de thallium (1).

Traitée par son volume d'acide chlorhydrique, elle dépose une partie de son chlorure de thallium, si ensuite on enlève le cuivre par l'hydrogène sulfuré, et si l'on y ajoute de l'iodure de potassium, on obtient un précipité d'iodure de thallium; si au lieu de précipiter le cuivre par HS on ajoute une solution d'hyposulfite de soude en quantité notable, on précipite l'iodure de thallium exempt de cuivre.

M. Bunsen recommande la marche suivante pour l'extraction du thallium de ces eaux mères : on y plonge à froid une lame de zinc qui précipite le cuivre, le cadmium et le thallium à l'état métallique; cette méthode a l'avantage

---

(1) M. R. Bunsen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 107; 1865.

de ne pas entraver la fabrication du sulfate de zinc, elle en enrichit au contraire la solution. Un mètre cube d'eau mère fournit ainsi, pour $7^{kil},4$ de zinc, un précipité métallique spongieux pesant $6^{k},4$, qu'on exprime dans un linge ou dans un feutre ; ce précipité est composé de

Cadmium........	$4^{kil},2$
Cuivre..........	$1^{kil},6$
Thallium........	$0^{kil},6$

En le traitant par de l'eau à laquelle on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique, on dissout le cadmium et le thallium, avec dégagement d'hydrogène, et le cuivre reste pour résidu. On précipite ensuite la solution par $\frac{1}{2}$ kilogramme d'iodure de potassium et on obtient près de 1 kilogramme d'iodure de thallium qu'on lave par décantation. Quant au cadmium, on le précipite de nouveau par le zinc. On peut se contenter aussi de précipiter le thallium par l'acide chlorhydrique.

J'indiquerai ici une marche que j'ai suivie en petit pour obtenir du thallium métallique ; elle consiste à décomposer par la chaleur l'oxalate neutre de thallium que l'on obtient facilement pur. Le métal qui résulte de cette décomposition possède tous les caractères de pureté du thallium. L'oxalate de thallium, ainsi que je l'ai indiqué, peut s'obtenir très-facilement par l'action prolongée de l'acide oxalique sur le peroxyde de thallium. On pourrait utiliser cette réaction pour la préparation en grand du thallium.

M. Bœttger (1) extrait le thallium des boues des chambres de condensation en les traitant par l'eau, sursaturant par du carbonate de soude et ajoutant à la liqueur filtrée une petite quantité de cyanure de potassium pulvérisé; après une ébullition de quelques instants, il filtre de nouveau et traite le liquide par un courant d'hydrogène sulfuré; le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 195.

sulfure de thallium se précipite et peut être ensuite transformé en thallium ou en une de ses combinaisons. Le dépôt noir insoluble, résultant du traitement du carbonate de soude, renferme encore du thallium; pour le retirer, M. Bœttger fait bouillir ce dépôt avec de l'acide oxalique, il filtre, fait bouillir, ajoute du carbonate de soude en excès et du cyanure de potassium, et précipite enfin le thallium à l'état de sulfure qu'il réunit à la première portion.

Cette méthode est à peu de chose près celle que j'avais suivie pour extraire le thallium d'une douzaine de kilogammes de boues que, par l'entremise obligeante de M. Dumas, M. Lamy avait mises à ma disposition. Seulement, après la saturation par un excès de carbonate de soude, j'avais précipité le thallium à l'état de chlorure et non à l'état de sulfure. Quant au résidu du traitement par le carbonate de soude, je l'avais repris par un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique, et réduit par l'acide sulfureux, ce qui m'avait donné une nouvelle portion de protochlorure, moins pure que la première portion : il renfermait notamment du mercure et un peu de plomb, que j'ai séparés du thallium en transformant le mélange de chlorures en sulfates et traitant ceux-ci par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide; le thallium restait ainsi seul en dissolution; avec des traces de fer; je l'ai précipité par le zinc, retransformé en chlorure que j'ai ajouté à la première portion. Pour extraire le thallium de ce sel, je l'ai fait fondre avec trois ou quatre fois son poids de flux noir et de chlorure de sodium.

M. Bœttger a encore recommandé une autre méthode (1) pour retirer le thallium des dépôts entraînés par la combustion des pyrites. Ce procédé consiste à traiter le dépôt par de l'eau bouillante et à ajouter peu à peu de l'hyposulfite de soude à la liqueur filtrée et bouillante; on obtient ainsi un précipité floconneux, d'un rouge orangé, se dépo-

---

(1) *Répertoire de Chimie appliquée*, t. V, p. 484.

sant facilement. Ce précipité renferme du soufre, du sulfure d'arsenic et du sulfure de thallium (à l'état d'un persulfure, suivant M. Bœttger); en traitant ce précipité, préalablement lavé à l'eau bouillante, par une solution bouillante de soude ou de cyanure de potassium, on dissout le soufre et le sulfure d'arsenic, et l'on ramène le persulfure de thallium à l'état de sulfure noir qu'on traite ensuite par une des méthodes indiquées.

Cette méthode, comme l'a fait remarquer très-judicieusement M. Em. Kopp, ne donne pas du thallium très-pur, car, outre le thallium et l'arsenic, un grand nombre d'autres métaux, pouvant exister dans les dépôts des pyrites, sont précipités par l'hyposulfite de soude. Néanmoins ce mode d'extraction est à considérer, car il permet toujours d'amener le thallium dans un état insoluble et à le débarrasser ainsi d'une grande quantité d'eaux mères.

Enfin, M. Werther (1) a également indiqué une méthode d'extraction du thallium, consistant à épuiser les boues par de la soude bouillante, à précipiter la liqueur par le sulfhydrate d'ammoniaque, à transformer le sulfure en sulfate, et à précipiter le thallium à l'état d'iodure; ce dernier, fondu avec du cyanure de potassium, donne le thallium métallique.

M. Crookes (2) a trouvé des quantités assez considérables de thallium (environ 0,29 pour 100) dans le soufre brut provenant de la distillation des pyrites d'Espagne. Pour extraire le thallium de ce soufre, M. Crookes traite celui-ci par l'eau régale, étend d'eau et précipite le plomb par l'acide sulfurique; il évapore ensuite pour chasser tout l'acide nitrique, reprend par l'eau et précipite la liqueur filtrée par le carbonate de soude en excès et additionné de cyanure de potassium; le thallium reste en dissolution. En

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 385.

(2) *Chemical News*, juillet 1862.

faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans cette liqueur alcaline, on précipite le thallium, en même temps que le mercure et le cadmium, si ces métaux existent, tandis que le cuivre, l'étain, l'antimoine et l'arsenic restent en dissolution. Pour séparer le thallium du cadmium et du mercure, M. Crookes traite le précipité de sulfures par l'acide sulfurique étendu qui ne dissout que le cadmium (?), puis par l'acide nitrique qui dissout le sulfure de thallium et laisse le sulfure de mercure; enfin, il précipite la solution d'azotate de thallium par le zinc ou il la décompose par la pile.

Le thallium a été trouvé dans un certain nombre de produits commerciaux, notamment dans certains manganèses (1), où l'on en a trouvé jusqu'à 1 pour 100; dans l'acide chlorhydrique du commerce, suivant M. Crookes (2).

Enfin M. Bœttger a signalé l'existence de thallium dans les eaux mères des salines de Nauheim, accompagnant le potassium, le sodium, le césium, le rubidium et le magnésium; il en est de même des eaux mères d'Orb. Cette association du thallium avec les métaux alcalins a été considérée par M. Bœttger comme un argument en faveur de l'hypothèse qui range le thallium parmi ces métaux.

Pour terminer ce qui concerne l'extraction du thallium, j'indiquerai encore la marche que j'ai suivie généralement pour retirer le thallium des résidus que l'on obtient en travaillant ce métal. Cette extraction n'est pas généralement sujette à beaucoup de difficultés. Je précipite le tout, soit à l'état d'iodure, soit à l'état de sulfure. Dans le premier cas, il faut avoir soin d'ajouter en même temps de l'acide sulfureux ou un sulfite, pour ramener tout le thallium à l'état de protoxyde; je traite l'iodure brut par de l'acide nitrique concentré; l'iodure de thallium est entièrement décomposé,

(1) M. Bischoff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 133.
(2) *Chemical News*, avril 1863.

l'iode se dégage et peut être recueilli, le thallium se transforme en nitrate; en filtrant et évaporant, celui-ci cristallise; généralement il reste du thallium dans la portion non dissoute, dans ce cas on la reprend par de l'eau régale, on la neutralise par un excès d'alcali, et on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de thallium impur qui se précipite ainsi peut alors être transformé en sulfate, et le thallium précipité par le zinc.

Si l'on précipite les résidus de thallium à l'état de sulfure, on lave le dépôt et on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré qu'on étend d'eau lorsque tout dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé; on filtre alors, on lave à l'eau bouillante le résidu insoluble, et on précipite la liqueur filtrée par un excès de carbonate de soude, on filtre de nouveau et l'on précipite le thallium à l'état d'iodure presque pur, par l'addition d'iodure de potassium. Cet iodure peut alors être traité par l'acide nitrique et fournir le nitrate de thallium.

CONCLUSIONS.

Place du thallium dans la classification des métaux.— Le thallium, par ses propriétés physiques et chimiques, occupe une place à part; il n'appartient en quelque sorte à aucune classe de nos anciens métaux, et constitue une individualité, si l'on veut accorder un sens absolu aux caractères pris jusqu'ici pour base de la plupart des classifications. En effet, tantôt il semble appartenir au groupe du plomb, tantôt il s'en écarte complétement, pour se rattacher d'une manière bien plus intime aux métaux alcalins.

Ce qui, dans l'origine, a porté plusieurs chimistes à ranger le thallium à côté du plomb, ce sont aussi bien ses caractères physiques qu'une partie des réactions auxquelles donnent lieu ses combinaisons. Point de fusion, densité, éclat, dureté, tous ces caractères du thallium en faisaient, à

première vue, un congénère du plomb; et outre cela, insolubilité dans l'eau d'un certain nombre de composés : sulfure, chlorure, bromure, iodure, chromate, et déplacement du métal par le zinc.

D'un autre côté, des raisons du même ordre, au moins, éloignaient le thallium du plomb, comme la solubilité de son oxyde, de son sulfate, de son carbonate, etc.

Il fallait donc chercher dans d'autres propriétés, plus intimes et fondamentales, des motifs plus décisifs pour ranger le thallium d'un côté ou de l'autre, et ce sont surtout les lois de l'isomorphisme qui étaient à consulter dans ce cas; or, il est devenu incontestable depuis les travaux de M. Lamy, depuis les déterminations cristallographiques de M. de la Provostaye, de M. Werther et de plusieurs autres chimistes et physiciens, que les combinaisons du thallium sont isomorphes avec celles du potassium; l'existence de certains sels doubles, tels que les aluns et les sels de la série magnésienne, est une conséquence de cet isomorphisme; d'un autre côté, on n'a constaté aucune relation de ce genre entre les sels de thallium et ceux de plomb.

Une autre considération très-importante à faire valoir en faveur de l'hypothèse qui consiste à envisager le thallium comme un métal alcalin, c'est le poids de son équivalent considéré dans ses rapports avec sa chaleur spécifique; en effet, le poids atomique du thallium 102, déduit de sa chaleur spécifique, est égal à la moitié de son équivalent, ainsi que cela a lieu pour le potassium (1), tandis que pour le plomb, l'équivalent 103,5 est égal à son poids atomique;

---

(1) En prenant le poids atomique du potassium égal à 39, et le produit constant du poids atomique par la chaleur spécifique égal à 6...., le poids atomique du plomb est alors 207, double de son équivalent, tandis que le poids atomique du thallium devient 204, égal à son équivalent. Les formules atomiques de ces oxydes sont

$$K^2\Theta,\ Tl^2\Theta,\ \text{Pb}\Theta,$$

nt le poids atomique de l'oxygène égal à 16.

en d'autres termes, la formule atomique de l'oxyde de thallium est Tl^2O, comme celle de l'oxyde de potassium est K^2O, tandis que la formule atomique de l'oxyde de plomb est PbO; c'est ce que l'on exprime en disant que le potassium et le thallium sont *monoatomiques*, c'est-à-dire qu'ils remplacent 1 ou 2 atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau ($H^2\Theta$ ou H^2O^2), et que le plomb est *diatomique*, c'est-à-dire qu'il ne peut remplacer que 2 atomes d'hydrogène ou un multiple de 2.

M. Dumas, dans son Rapport si lucide sur le Mémoire de M. Lamy (1), après avoir discuté les raisons qui doivent faire ranger le thallium parmi les métaux alcalins, ajoute que, ce point étant admis, si on considère les rapports numériques qui existent entre leurs équivalents, le lithium occupe le premier rang dans l'échelle de ces métaux, comme ayant l'équivalent le plus faible, tandis que le thallium est à l'autre extrémité de l'échelle avec l'équivalent le plus élevé. Voici cette série :

Lithium	7
Sodium	23
Potassium	39
Rubidium	85
Césium	123
Thallium	204

Il a été remarqué à ce sujet, ajoute encore M. Dumas :

1° Que l'équivalent du sodium est exactement la moyenne des équivalents du potassium et du lithium $\frac{39+7}{2} = 23$;

2° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au poids du potassium, on obtient le poids du rubidium $46 + 39 = 85$;

3° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au double

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 15 décembre 1862.

du poids du potassium, on obtient à peu près le poids du césium : $46 + 78 = 124$ (1);

4° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au quadruple du poids du potassium, on obtient à peu près le poids du thallium : $46 + 156 = 202$.

M. Dumas, en établissant ces rapports, ne cherchait pas à en tirer un argument en faveur de l'alcalinité du thallium, qu'il jugeait démontrée; il n'avait pour but que de rechercher un lien numérique entre les équivalents des métaux alcalins, après avoir rattaché le thallium à ce groupe par des considérations d'un tout autre ordre et tout à fait décisives.

Deux considérations plaident donc en faveur de l'alcalinité du thallium : celles qui sont tirées des lois de l'isomorphisme et de la loi des chaleurs spécifiques; elles ne comportent aucune espèce d'objection.

Quant à regarder le thallium comme voisin du plomb, il n'a guère été émis d'argument sérieux pour appuyer cette manière de voir, qui, du reste, n'a été adoptée que par un petit nombre de chimistes, et qui a été abandonnée par la plupart d'entre eux, à mesure que l'étude de ce métal était complétée. On a fait valoir les arguments tirés des propriétés physiques du métal et de certaines réactions de ses composés : ce dernier argument, basé sur l'insolubilité de certains sels, en admettant qu'il puisse avoir quelque poids dans une classification scientifique, tombe de lui-même lorsqu'on peut lui opposer l'existence de faits absolument inverses.

---

(1) Depuis le Rapport de M. Dumas, de nouvelles recherches sur l'équivalent du césium, dues à MM. Allen et Johnson (*Silliman's American Journal*, t. XXXV, janvier 1863, et *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 550), ont démontré que cet équivalent est égal à 133, chiffre qui a été contrôlé et adopté par M. Bunsen lui-même. On peut faire rentrer ce nouveau chiffre dans la série, en remarquant qu'il est presque égal au quadruple du poids du sodium, plus le poids du potassium : $92 + 39 = 131$.

Il nous reste à envisager le thallium dans ses combinaisons au *maximum*. Dans ce cas, le thallium joue le rôle d'un élément triatomique, car son oxyde a pour formule TlO^3, c'est-à-dire qu'il remplace 3 atomes d'hydrogène (dans la théorie atomique, $Tl^2\Theta^3$). On ne connaît que trop imparfaitement le peroxyde de potassium pour établir un point de comparaison entre les deux peroxydes; d'après les travaux les plus récents, ce peroxyde aurait pour formule KO^4; s'il en était ainsi, le thallium s'écarterait évidemment des métaux alcalins dans ses combinaisons au maximum, pour se rapprocher d'autres métaux triatomiques, par exemple du bismuth. De nouvelles recherches seront nécessaires pour pouvoir être fixé à ce sujet; et pour cela il faudra surtout avoir recours aux mesures cristallographiques.

C'est un devoir pour moi, en terminant l'exposé de mes recherches, de témoigner publiquement ma reconnaissance à M. Dumas, qui n'a cessé de me prodiguer des conseils et des encouragements, ainsi qu'à M. Wurtz, dont la bienveillance m'a été d'un grand secours; c'est dans son laboratoire, à l'École de Médecine, que j'ai poursuivi mes recherches. Qu'il me soit permis, en outre, d'adresser mes remercîments à M. Lamy, à l'obligeance duquel je suis redevable des matières premières de mon travail.

NOUVEAU MODE DE PRODUCTION A L'ÉTAT CRISTALLISÉ D'UN CERTAIN NOMBRE D'ESPÈCES CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES;

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET CARON (1).

Nous donnerons dans ce Mémoire le résumé d'expériences dont le résultat a été la production d'échantillons d'une grande beauté que nous avons déposés dans la collection de l'École des Mines, il y a quelques années. Les chimistes qui auront la curiosité de les répéter ne perdront pas leur temps, s'ils ont le désir de se procurer une collection de minéraux artificiels aussi semblables que possible, par leur éclat et leur couleur, aux principales gemmes de la nature.

Dans ce court Mémoire, nous insisterons surtout sur la préparation et la détermination de ces espèces, sans nous préoccuper des méthodes qui ont été données déjà pour obtenir certaines d'entre elles, méthodes nombreuses, plus intéressantes sans doute que les nôtres, mais essentiellement différentes de celles que nous proposons. Voici comment nous opérons pour obtenir quelques oxydes, certains spinelles et silicates.

Méthode. — Nous faisons réagir des fluorures métalliques purs ou mélangés sur l'acide borique à une température où toutes ces matières, même l'acide borique, peuvent se rencontrer à l'état de vapeur. Le fluorure est toujours décomposé par l'acide borique : il est transformé en fluorure de bore, et le fluorure métallique se change en oxyde : celui-ci se cristallise au moment de sa production. Les formules

---

(1) Une analyse succincte de ce Mémoire a été publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 764 (1858).

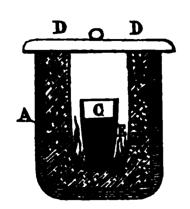
suivantes expliquent facilement cette réaction :

$$3RFl + BoO^3 = 3RO + FlBo^3,$$
$$R'^2Fl^3 + BoO^3 = R'^2O^3 + BoFl^3.$$

Le fluorure de bore se dégage à l'état gazeux.

Mode opératoire. — On introduit le fluorure au fond d'un grand creuset, et autour d'un creuset plus petit qui contient l'acide borique. On ferme le tout avec un couvercle, et on chauffe dans un fourneau à vent à la température la plus élevée. La nature des creusets doit varier avec la nature des oxydes que l'on veut obtenir. Quand ceux-ci sont réductibles par le charbon, on opère dans l'alumine et le platine. Dans le cas contraire, on emploie ces vases de charbon de cornue dont l'un de nous a donné la description dans ce recueil (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 182).

1° *Vases en alumine.* — On prend un creuset aussi cylindrique que possible, on y tasse fortement de l'alumine calcinée, provenant de la décomposition de l'alun ammoniacal, et on y fait un trou très-large par les procédés qui servent à fabriquer un creuset brasqué. Dans la figure ci-contre A représente le creuset de terre ; B la couche d'alu-



mine. Au centre C se trouve un creuset de platine qui contient l'acide borique, et autour de ce creuset le fluorure volatil en E.

2° *Vases en charbon.* — Dans ces appareils, la couche d'alumine est remplacée par un creuset en charbon de cornue concentrique au creuset de terre, et un creuset plus

petit et conique, également en charbon, remplace le creuset de platine. Dans l'intérieur de ce dernier on met l'acide borique, et autour de lui le fluorure métallique.

Quand on porte ces appareils ainsi préparés à une haute température, le fluorure se volatilise, rencontre les vapeurs d'acide borique qui sortent du creuset intérieur, et l'oxyde cristallisé se dépose sur les bords supérieurs et au-dessus du creuset renfermant l'acide borique.

1. GENRE CORINDON.

1° *Corindon blanc.* — On opère dans des vases de charbon en soumettant à l'action de l'acide borique du fluorure d'aluminium préparé en faisant réagir de l'acide fluorique gazeux ou liquide sur de l'alumine calcinée.

On obtient ainsi le corindon sous des formes très-diverses. La matière se dépose dans toutes les parties de l'appareil, à l'état de grandes lames rhomboïdales souvent d'un centimètre de côté, ou en rhomboèdres basés tout à fait semblables à ceux que M. Gaudin prépare en décomposant l'alun de potasse par le charbon. Il est aussi dur que le corindon naturel.

Nous avons mesuré sur ces derniers l'angle du rhomboèdre, que nous avons trouvé exactement de 86 degrés, et nous avons constaté qne ses propriétés optiques sont tout à fait celles que lui assigne sa forme cristalline : ils n'ont qu'un axe et sont négatifs.

Les recherches les plus minutieuses ne nous ont pas fait trouver la moindre trace de fluor ou d'acide borique dans les cristaux.

Pour les analyses, nous avons mélangé le corindon avec son poids de carbonate de chaux pur : nous avons fondu le tout à une température très-élevée. On obtient ainsi un verre opalin très-dur, entièrement soluble dans l'acide nitrique. On évapore à sec, on chauffe sur le bain de sable, jusqu'à décomposition complète du nitrate d'alumine

et production d'un peu de vapeur nitreuse; on reprend par une solution de nitrate d'ammoniaque, qui en bouillant laisse dégager un peu d'ammoniaque. On filtre, on lave, on calcine l'alumine et on la pèse. On dose la chaux dans la liqueur filtrée pour constater que la totalité de cet alcali a été séparée réellement de l'alumine. Cette vérification est utile pour conclure que l'alumine est exempte de toute trace d'acide borique. Nous avons obtenu ainsi :

Alumine..........	99,4
Perte...........	0,6
	100,0

Les cristaux ainsi préparés ne ressemblent pas du tout à ceux qu'Ebelmen a produits par son élégante méthode qui consiste, comme on le sait, à évaporer à haute température de l'alumine dissoute dans de l'acide borique. On aurait pu supposer que dans notre expérience nous avions rencontré occasionnellement les circonstances dans lesquelles s'est placé Ebelmen. Mais ce qui prouve bien qu'il n'en est pas ainsi, c'est que dans nos creusets le corindon se dépose, à la manière d'une matière volatile, sur les parties les plus éloignées de l'acide borique, où l'acide borique n'a pu se transporter qu'à l'état de vapeur. C'est, en effet, à la suite d'une réaction entre deux vapeurs que le corindon se forme et cristallise par notre méthode.

2° *Rubis.* — On l'obtient avec une facilité remarquable et de la même manière que le corindon blanc; seulement on ajoute au fluorure d'aluminium une petite quantité de fluorure de chrome obtenu en traitant de l'oxyde de chrome hydraté par l'acide fluorique. On doit opérer dans un creuset d'alumine, en plaçant l'acide borique dans un creuset ou une capsule de platine. La teinte rouge violacé de ces rubis est exactement la même que la teinte des plus beaux rubis naturels : elle est due manifestement à l'oxyde de chrome.

3° *Saphir.* — Le saphir bleu se produit dans les mêmes circonstances que le rubis. On opère exactement de la même manière, seulement on met avec le fluorure d'aluminium une moindre quantité de fluorure de chrome. Ce saphir est donc encore coloré par l'oxyde de chrome. La seule différence entre eux consiste dans les proportions de la matière colorante, peut-être aussi à l'état d'oxydation du chrome. Mais à cet égard l'analyse ne peut rien indiquer de précis, à cause de la quantité si petite de la matière colorante dans tous les cas. Dans certaines préparations nous avons obtenu, placés l'un à côté de l'autre, des rubis rouges et des saphirs du plus beau bleu dont la teinte est d'ailleurs identique à la teinte du saphir oriental dont la cause est inconnue.

4° *Corindon vert.* — Quand la quantité d'oxyde de chrome est très-considérable, les corindons qu'on obtient sont d'un très-beau vert, comme l'ouvarowite qui, d'après les analyses de M. Damour, contient 25 pour 100 d'oxyde de chrome. Ce corindon se rencontre toujours dans les parties de l'appareil où l'on place le mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de chrome qui s'y est concentré à cause de sa moindre volatilité. Il ne se forme pas, par conséquent, de la même manière que le rubis ou le saphir, et ne ressemble en rien à l'émeraude orientale.

2. FER OXYDULÉ.

On obtient le fer oxydulé en beaux cristaux octaédriques disposés le plus souvent en chapelets, quand on décompose le sesquifluorure de fer par l'acide borique.

On prépare le fluorure en traitant par l'acide fluorique le sesquioxyde de fer, et desséchant fortement le produit de la réaction très-vive qui s'opère entre ces deux substances. On place le sesquifluorure dans le creuset d'alumine, et l'acide borique dans un creuset de platine, et l'on chauffe au rouge blanc.

Les inclinaisons des faces des cristaux octaédriques ainsi

obtenus sont exactement de 109° 28′. Traités par l'hydrogène à une haute température, ils se transforment en fer métallique cohérent et facile à peser, en perdant 27 pour 100 de leur poids, ce qui indique nettement leur composition. Il faut admettre que le sesquioxyde de fer se décompose à une haute température en perdant une partie de son oxygène, pour expliquer la formation du fer oxydulé dans les circonstances dans lesquelles nous l'avons produit : sa formation lors de la combustion du fer dans l'oxygène prouve qu'il doit en être ainsi.

3. ZIRCÔNE.

La zircone s'obtient en petits cristaux jaunâtres groupés régulièrement sous forme d'arborisations très-élégantes et semblables à du sel ammoniac. On met dans un creuset de charbon du fluorure de zirconium préparé en faisant passer de l'acide fluorhydrique sur de la zircone à haute température, et dans l'intérieur du creuset de charbon un support cylindrique et une capsule, tous les deux en charbon. Dans la capsule on introduit l'acide borique destiné à fournir au zirconium l'oxygène, tandis que le fluor se combine au bore pour donner du fluorure gazeux. Ainsi obtenue, la zircone acquiert une insolubilité absolue dans les acides, même dans l'acide sulfurique concentré et bouillant.

La potasse fondue n'exerce aucune action sur elle. Le bisulfate de potasse seul la dissout. en laissant le sulfate double insoluble caractéristique de la zircone. On peut démontrer au moyen de ce réactif que la zircone cristallisée ainsi ne contient ni fluor ni acide borique.

4. ACIDE TITANIQUE.

En soumettant à l'action de l'acide borique des gaz où se trouvent entraînés à l'état de vapeurs fluoriques l'uranium, le titane ou l'étain, nous avons souvent obtenu des substances cristallisées qui nous ont paru présenter la forme

et les réactions des oxydes ou acides oxygénés de ces corps simples. Mais n'ayant jamais réussi à obtènir ces produits avec une constance suffisante, et en quantités telles, que leur détermination pût être considérée comme complète, nous renonçons à les décrire et nous nous contenterons de donner ici un procédé avec lequel on obtient très-facilement l'un d'eux, l'acide titanique.

On introduit dans un creuset de terre un mélange d'acide titanique calciné et de protoxyde d'étain sec, celui-ci étant en excès, et l'on porte ce creuset à une température très-élevée.

Après le refroidissement on y trouve une masse fondue, jaune rougeâtre et entièrement crevassée : dans les géodes ainsi formées et à la partie supérieure de la masse se trouvent de très-beaux cristaux de rutile d'un éclat remarquable, colorés en rouge et donnant au goniomètre les angles de la zone des prismes naturels de l'acide titanique.

L'analyse de cette matière, qui est toujours un peu imprégnée de sa gangue, nous a donné les résultats suivants :

Acide titanique.....	85,7
Acide stannique.....	13,8
	99,5

qui nous autorisent à la considérer comme de l'acide titanique souillé d'étain oxydé.

Au fond du creuset on trouve toujours un culot d'étain produit peut-être par l'action qu'exercent sur le protoxyde d'étain les gaz réducteurs du foyer. Si l'on admet cette interprétation, on pourrait expliquer ainsi la formation du rutile dans la réaction que nous avons utilisée.

Au contact de l'acide titanique et du protoxyde d'étain, il se forme d'abord du titanate de protoxyde d'étain. Ce sel, fondu en présence de la silice du creuset, est décomposé en silicate de protoxyde d'étain et en acide titanique, qui, se séparant avec lenteur de la masse de titanate, cristal-

lise à la partie supérieure et dans les géodes de la matière caverneuse dont il est assez nettement isolé.

Ce qui vient à l'appui de cette explication, c'est que les parois du creuset sont fortement corrodées par les matières qu'on y a fondues. Mais nous ne considérons pas cette opinion comme suffisamment démontrée.

5. GENRE SPINELLE.

Nous avions espéré obtenir, par la réaction des vapeurs de fluorures de magnésium et d'aluminium mélangés sur l'acide borique fondu, le spinelle ou aluminate de magnésie. Nous avons été complétement déçus : le fluorure de magnésium paraît absolument fixe aux températures pourtant très-élevées que nous avons employées, et nous avons toujours trouvé dans nos creusets du corindon parfaitement cristallisé et facile à déterminer, sans traces de magnésie.

1° *Gahnite.* — Mais nous avons été plus heureux avec le mélange de fluorure de zinc et de fluorure de magnésium. L'opération effectuée dans un creuset d'alumine contenant les fluorures, et une capsule de platine renfermant l'acide borique, nous a permis de produire de très-beaux cristaux de gahnite dans leur forme octaédrique et avec leurs angles de 109° 28′, ce qui n'a pu laisser aucun doute sur leur véritable nature.

2° *Cymophane.* — C'est une des substances les plus belles et les plus faciles à obtenir que nous ayons préparées, et nous recommandons aux amateurs de cristaux artificiels l'opération que nous allons décrire avec soin.

On prépare du fluorure de glucium en traitant par l'acide fluorhydrique de la glucine, évaporant et desséchant complétement la matière. On le mélange avec du fluorure d'aluminium, de manière que les poids des deux corps soient à peu près dans le rapport de leurs équivalents (Al^2Fl^3 et $GlFl$). On introduit le tout dans un grand

creuset de charbon, et au centre de la masse des fluorures on fait pénétrer un petit creuset de charbon contenant un peu d'acide borique fondu. Le bord du creuset intérieur doit s'élever un peu au-dessus de la couche de fluorures. On chauffe pendant quelques heures à la plus haute température possible, et on trouve après le refroidissement l'acide borique entièrement volatilisé et la partie supérieure du petit creuset de charbon couverte des plus beaux cristaux de cymophane.

En général, ils se présentent sous la forme pentagonale qui caractérise l'hémitropie de la cymophane et qu'on appelle la forme en cœur, si fréquente dans la nature. Ces cristaux ont la composition et la forme cristalline de l'aluminate de glucine naturelle. Ce sont des prismes rhomboïdaux droits de 120 degrés ou très-voisins de 120 degrés, striés sur la base parallèlement à la petite diagonale. Dans la macle en cœur ces stries se coupent sous un angle de 60 degrés : ils offrent d'ailleurs toutes les propriétés optiques si bien décrites par M. Des Cloizeaux. La forme et les propriétés optiques excluent la cymophane du genre spinelle, auquel nous ne le réunissons dans cette description que pour abréger notre exposition.

La cymophane artificielle est aussi dure que la cymophane naturelle.

On obtient aussi la cymophane sous forme de cristaux simples et de prismes hexagonaux. Nous l'avons rencontrée ainsi dans des tentatives que nous avons faites pour obtenir l'émeraude et qui nous a donné, on va voir pourquoi, des résultats entièrement négatifs.

Si dans l'expérience qui vient d'être décrite on remplace l'acide borique par de la silice, ou simplement par quelques cristaux de quartz étonnés et grossièrement pulvérisés, on trouve dans le creuset, après l'action prolongée d'une température élevée, un mélange de silicate d'alumine et de cymophane. Les cristaux de cymophane sont parfaitement

isolés et se présentent sous la forme de prismes hexagonaux de 120 degrés à peu près.

Dans tous les cas la cymophane obtenue par ces procédés est transparente et incolore. La limpidité des cristaux est parfaite et leurs dimensions peuvent atteindre plusieurs millimètres dans tous les sens.

6. SILICATES.

1° *Silicate d'alumine.* — Si, dans l'expérience qui nous a permis d'obtenir le corindon au moyen de la réaction du fluorure d'aluminium par l'acide borique, on remplace l'acide borique par la silice, on obtient un silicate d'alumine très-curieux par sa composition et surtout par sa forme. Nous employons comme silice des fragments de quartz préalablement rougis au feu, que nous plaçons dans une petite capsule en charbon de cornue. Tout autour et dans un creuset également en charbon, mais plus grand, nous plaçons le fluorure d'aluminium, et tout le système, protégé par un creuset de terre, est chauffé à la température la plus élevée pendant longtemps. Chaque morceau de quartz devient le point de départ d'une arborescence cristalline qui atteint quelquefois plusieurs centimètres de hauteur, et qui semble composé d'une multitude de feuillets cristallins qui se superposent. Cette substance ne peut être homogène évidemment, car chacune de ses parties a subi d'une manière irrégulière l'action des vapeurs de fluorure d'aluminium bien plus intense sur les matières placées à l'extérieur des arborescences que sur les portions placées à l'intérieur. Cela est tellement vrai, que certaines plaques qui paraissent cristallisées ne dépolarisent pas la lumière. Il vaut mieux admettre que c'est le défaut de structure cristalline plutôt que la forme octaédrique ou régulière de ces plaques qui est la cause du phénomène optique.

Ces arborescences sont néanmoins très-intéressantes à cause de leur forme, et donnent lieu à des échantillons de

la plus grande élégance. On peut s'assurer qu'elles se composent de silicate d'alumine, et que la réaction du fluorure d'aluminium sur la silice a eu pour résultat la production du fluorure de silicium avec fixation de l'alumine formée sur la silice en excès. Mais, si l'on veut obtenir un produit bien déterminé par sa forme et sa composition, il faut avoir recours à la réaction inverse, c'est-à-dire mettre l'alumine en présence d'un excès de fluorure de silicium. Voici comment il faut opérer :

Dans un tube de porcelaine ou de charbon de cornue on introduit de l'alumine calcinée, et l'on y fait passer un courant de fluorure de silicium gazeux, pendant qu'on chauffe le tube à la température la plus élevée que l'on puisse obtenir au moyen d'un fort tirage. Il se forme du fluorure d'aluminium qui se volatilise et se dépose dans les parties du tube de porcelaine où la température est un peu moins intense, et l'alumine se change en une masse spongieuse composée de très-petits cristaux d'une régularité et d'une limpidité parfaite.

Ces cristaux, quoique petits, sont mesurables, et le prisme à quatre faces dont ils se composent a des inclinaisons de 91 et de 89 degrés, qui sont à peu près les angles de l'andalousite. Nous n'avons pu discerner la forme du pointement à cause de son extrême petitesse.

Leur composition, obtenue en les faisant fondre avec les $\frac{2}{3}$ de leur poids de carbonate de chaux et séparant la silice de l'alumine par l'acide nitrique, a donné les résultats suivants :

	Observé.			Calculé.
Silice.....	29,1	29,5	SiO^3.....	30
Alumine...	70,9	70,2	$2Al^2O^3$...	70
	100	99,7		100

Dans la communication que nous avons faite à l'Académie en 1858 (voyez *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 764), nous avions appelé cette substance *staurotide* alumineuse,

parce que, à cette époque, on attribuait à la staurotide la composition d'un silicate d'alumine, Si Al^2, en admettant que le fer contenu dans le minéral y est à l'état de sesquioxyde isomorphe avec l'alumine. Mais, depuis cette époque, M. Rammelsberg a fait voir (*Annales de Poggendorff*, t. CXIII, p. 599), et M. Lechartier (*Annales de l'École Normale supérieure*, t. I, p. 88) a trouvé également que le fer se trouve dans la staurotide à l'état de protoxyde, et que par suite la formule minéralogique généralement adoptée devait être rejetée. Notre silicate d'alumine n'a donc plus aucune analogie de composition avec la staurotide naturelle, et le nom de staurotide alumineuse n'a plus de raison d'être.

Nous venons de voir que le silicate d'alumine Si Al^2 peut être préparé de deux manières différentes, soit par la réaction du fluorure d'aluminium sur la silice, ce qui donne du silicate d'alumine et du fluorure de silicium, soit par la réaction du fluorure de silicium sur de l'alumine, ce qui donne du silicate d'alumine et du fluorure d'aluminium. L'état final de la matière fixe obtenue est toujours le silicate d'alumine Si Al^2, mais la matière volatile varie suivant qu'on opère sur de la silice avec le fluorure d'aluminium, ou sur de l'alumine avec du fluorure de silicium. Cette observation nous a suggéré l'expérience suivante :

On met dans un tube de porcelaine, qu'on chauffera au rouge blanc, des couches alternatives d'alumine calcinée et de sable quartzeux; on termine par une couche de sable ou silice. Si l'on fait arriver un courant de fluorure de silicium dans le tube de porcelaine, on voit qu'il ne s'y absorbe pas trace de ce gaz. Celui-ci en sort comme il y est entré. Cependant, si, après le refroidissement, on brise le tube de porcelaine, on trouve une masse parfaitement homogène composée exclusivement de silicate d'alumine Si Al^2 : les deux éléments se sont transportés l'un vers l'autre et se sont combinés, quelle que soit la distance qui

8.

les sépare, comme s'ils étaient volatils. Voici commen[t les] choses se passent :

Le fluorure de silicium au contact de la première couc[he] d'alumine transforme celui-ci en silicate avec formation de fluorure d'aluminium; le fluorure d'aluminium rencontre la première couche de sable et la réaction inverse se produit, c'est-à-dire que la silice est transformée en silicate d'alumine avec formation de fluorure de silicium, lequel agit sur la deuxième couche d'alumine comme il vient d'agir sur la première, et ainsi de suite. Toutes les couches de sable et d'alumine sont donc transformées en silicate d'alumine, et comme la dernière couche est composée de silice, il sort de l'appareil du fluorure de silicium pur.

En remarquant de plus que nulle part aucune trace de fluor ne s'est combinée aux produits solides, on doit conclure qu'il sort du tube de porcelaine autant de fluorure de silicium qu'on en a fait entrer. On peut en conclure aussi qu'une quantité limitée de fluorure de silicium peut, à haute température, convertir en silicate d'alumine des quantités illimitées de silice et d'alumine, sans même que les deux substances soient en contact : il suffit qu'elles soient dans la sphère d'action du fluorure de silicium à la distance l'une de l'autre que l'on voudra.

On comprend d'après cela que toute tentative faite pour obtenir, à l'aide de la chaleur, du fluorure de silicium et de l'alumine, ce fluosilicate, si extraordinaire par ses propriétés et sa composition, qui constitue la topaze, ne peut donner lieu à aucun résultat (1).

Mais toute matière argileuse ou silico-alumineuse, quelles que soient sa forme et sa composition, mise en contact à haute température avec le fluorure de silicium, se convertira toujours, sans fixer la moindre trace de fluor, en silicate

---

(1) *Voyez* à ce sujet le travail de l'un de nous dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 782.

p amine $SiAl^2$. C'est ce qui explique le phénomène qu'ob-servera de suite toute personne qui répétera nos expériences. Les parois des creusets, des tubes de porcelaine dans lesquels on fait réagir un fluorure volatil ou du fluorure de silicium, seront converties jusqu'à une assez grande profondeur en larges cristaux transparents de silicate d'alumine. Nous avons eu souvent ainsi de très-beaux échantillons de cette belle matière.

2° *Zircon.* — Le zircon s'obtient d'une manière analogue, en faisant passer à la température la plus élevée du fluorure de silicium sur de la zircone. On peut également bien réussir en traitant le quartz par des vapeurs de fluorure de zirconium. Dans les deux cas on observe, au milieu d'un excès de quartz ou de zircone, de petits cristaux octaédriques d'une régularité admirable, d'une transparence et d'un éclat adamantin fort remarquables. Ils ressemblent au zircon du Vésuve à s'y méprendre. Nous nous sommes contentés de les déterminer cristallographiquement à cause de cette identité de formes si parfaite, et à cause de la difficulté que l'analyse chimique du zircon présente. Leur densité, leur dureté, l'angle de 123°20′ que font entre elles les faces adjacentes de l'octaèdre carré qui les constitue, suffisent d'ailleurs pour les caractériser entièrement.

On peut également avec la zircone et le quartz placés en couches successives dans un tube de porcelaine violemment chauffé, et un courant de fluorure de silicium, transformer la masse entière en zircon. Seulement ici l'opération est plus longue et la chaleur nécessaire est plus considérable.

Nous venons de décrire successivement les méthodes dont nous nous sommes servis pour transformer quelques matières amorphes en matières cristallines, et préparer certains minéraux artificiels : mais nous ne croyons pas du tout la matière épuisée. L'acide fluosilicique et les fluorures à haute température font cristalliser tout ce qu'ils touchent, et nous ne pouvons mieux faire que d'engager les savants

que ces reproductions intéressent à perfectionner nos procédés. Chacun de nous, entraîné loin de ces études par des occupations et des travaux divers, a toujours regretté de ne pouvoir continuer la belle collection de minéraux artificiels qu'un savant bien regretté, M. de Senarmont, avait acceptée de nous pour la mettre dans les vitrines de l'École des Mines de Paris. Nous les considérons comme les pièces à l'appui de ce Mémoire.

REPRODUCTION DE LA BLENDE HEXAGONALE ET DE LA GREENOCKITE;

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET TROOST (1).

1. BLENDE HEXAGONALE.

L'un de nous a reproduit (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 477) les cadmies (zinc oxydé des hauts fourneaux) en faisant passer sur de l'oxyde de zinc amorphe un courant lent d'hydrogène pur et sec. On sait ce qui se passe dans cette curieuse opération. L'oxyde de zinc enfermé dans une nacelle et dans un tube de porcelaine violemment chauffé est entièrement volatilisé dans un courant d'hydrogène pur et sec, pourvu que ce courant n'ait pas une très-grande rapidité. L'oxyde de zinc ainsi déplacé ne subit pas trace de décomposition : mais il est transparent, très-bien cristallisé, et présente l'aspect d'une matière sublimée. Cependant l'oxyde de zinc n'est pas volatil. On peut s'en assurer en remplaçant dans l'expérience précédente le courant d'hydrogène par un cou-

(1) *Voir* une analyse de ce Mémoire dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 920 (1861).

rant d'air. Alors l'oxyde de zinc reste dans la nacelle sans subir le moindre déplacement ou la moindre altération.

La cause de ce phénomène singulier vient de ce que l'oxyde de zinc est réduit par l'hydrogène, et le zinc est transporté à l'état de vapeur avec la vapeur d'eau et l'excès d'hydrogène vers les parties plus froides de l'appareil, où une réaction inverse s'effectue d'une manière complète. Si le courant de gaz n'est pas assez rapide pour que le phénomène inverse n'en soit pas troublé, le zinc volatilisé décompose entièrement la vapeur d'eau avec laquelle il est intimement mélangé, l'oxyde de zinc se reforme intégralement et l'hydrogène redevient pur sortant de l'appareil comme il y est entré, et provoquant simplement la cristallisation et la sublimation apparente de l'oxyde de zinc.

En préparant de la blende artificielle par d'autres procédés que nous exposerons plus loin, nous avions aperçu des traces manifestes d'une volatilisation de ce genre, en trouvant des cristaux de blende déposés sur les couvercles de nos creusets. Nous avons alors eu l'idée de faire passer un courant lent d'hydrogène pur et sec sur de la blende naturelle. L'hydrogène n'a pas été absorbé, il ne s'est produit aucune trace d'acide sulfhydrique, par conséquent aucun phénomène apparent ne s'est manifesté. Cependant tout le sulfure de zinc a été comme volatilisé et transporté dans les parties moins chaudes que les parties moyennes de l'appareil sous forme de cristaux transparents, incolores ou légèrement jaunâtres et doués d'une double réfraction très-énergique. Ces cristaux sont des prismes hexagonaux réguliers ou des tables rhomboïdales qui en dérivent, comme nous le verrons plus tard. C'est la blende hexagonale que M. Friedel a découverte pendant que nous faisions ces expériences (1).

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 983.

Voici ce qui s'est passé : le sulfure de zinc a été réduit au rouge vif par l'hydrogène; un mélange de vapeur de zinc, d'acide sulfhydrique et d'hydrogène en excès en est résulté. Quand ce mélange est arrivé lentement dans les parties du tube où la chaleur est moindre, une réaction inverse et totale a eu lieu. Le zinc s'est emparé de nouveau du soufre pour former de la blende hexagonale, véritables cadmies sulfurées, et l'hydrogène est redevenu libre. Il est remarquable que dans cette expérience, comme dans l'expérience précédemment citée, une quantité limitée d'hydrogène peut servir à la production d'une quantité illimitée de cadmie ou de blende cristallisées, puisque celles-ci n'en fixent aucune portion.

Pour prouver que la volatilisation de la blende est seulement apparente, nous avons chauffé du sulfure de zinc à la plus haute température dans un courant d'hydrogène sulfuré, et nous n'avons remarqué aucune trace de sublimation dans le tube de porcelaine où se faisait l'expérience.

On prépare également le zinc sulfuré avec la plus grande facilité en fondant ensemble parties égales de sulfate de zinc, de fluorure de calcium et de sulfure de baryum. Il en résulte une gangue fusible de sulfate de baryte et de fluorure de calcium, dans laquelle on trouve implantés ou dispersés dans des géodes, de très-beaux cristaux de zinc sulfuré. L'analyse nous a donné des nombres qui concordent absolument avec ceux que fournit la blende ou sulfure de zinc naturel :

Zinc......	31,7	Zn......	32,6
Soufre....	68,2	S.......	67,4
	99,9		100,0

Les cristaux se présentent sous la forme d'un double prisme hexagonal et régulier avec les angles de 150 degrés du prisme à douze faces correspondant à cette forme. La base fait avec chacune de ces faces un angle de 90 degrés.

C'est précisément la forme que présentent dans la nature les cristaux de cadmium sulfuré ou greenockite. Cette observation, qui comble une lacune dans les analogies du zinc et du cadmium, cette dimorphie qu'on aurait pu prévoir, nous montrent aussi une différence essentielle entre le produit artificiel obtenu par voie sèche et la blende que M. de Senarmont a reproduite par voie humide sous la forme d'octaèdres réguliers.

Enfin, si l'on fait passer sur du zinc chauffé au rouge et placé dans un tube de porcelaine un courant d'acide sulfureux, le zinc prend feu et se combine avec les éléments du gaz en produisant une chaleur intense et une lumière très-vive. Si on examine le produit de cette réaction, on voit qu'il est composé d'un mélange d'oxyde de zinc cristallisé en rhomboèdres et de blende hexagonale. On sépare facilement ces deux matières en les faisant digérer avec de l'acide acétique concentré qui ne dissout que l'oxyde. La blende ainsi produite est transparente et dépolarise la lumière qui a traversé un prisme de Nicol.

De ces expériences on pouvait, il semble, conclure que la blende octaédrique a été faite dans la nature, soit par voie humide (expérience de M. de Senarmont), soit à basse température; que la blende hexagonale est, au contraire, un produit d'origine ignée. Cette conclusion paraîtrait d'autant plus légitime que les corps dimorphes s'obtiennent presque toujours au milieu de circonstances physiques différentes, souvent incompatibles. Mais une observation que nous avons faite montre combien il faut être prudent dans ces sortes d'appréciations. Un morceau de quartz imprégné de sulfure de zinc amorphe, chauffé au rouge vif au milieu de l'acide sulfhydrique dans une des opérations déjà citées, s'est couvert de petits cristaux manifestement réguliers, qui ne peuvent être que de la blende octaédrique, mais que nous n'avons pu reproduire à volonté. Si notre observation est confirmée, la blende octaédrique pourrait elle-même se

produire à haute température, et le raisonnement si spécieux que nous venons de développer serait inexact. Il nous semble donc beaucoup plus sage d'attendre de nouveaux faits avant de se prononcer sur l'origine de la blende hexagonale et de la blende octaédrique des gites métallifères.

2. GREENOCKITE OU CADMIUM SULFURÉ.

Pour préparer de très-beaux cristaux de cette belle matière, il suffit de chauffer du sulfure de cadmium amorphe et artificiel dans un tube de porcelaine traversé par un courant lent d'hydrogène pur et sec. Le sulfure de cadmium subit une volatilisation apparente, et se transporte en cristallisant dans les parties du tube où la chaleur n'est plus très-intense. On le trouve en petits prismes hexagonaux réguliers, transparents, ou en lames rhomboïdales qui dépolarisent la lumière qui a traversé un prisme de Nicol. Ce beau produit est identique par sa forme et sa composition avec la greenockite ou cadmium sulfuré de la nature.

3. FORMATION DE QUELQUES AUTRES SULFURES.

Nous avons déposé dans la collection de l'École des Mines en 1861, au moment où nous faisions ces expériences, des produits artificiels d'une grande beauté obtenus en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur divers oxydes ou alliages métalliques. Ce mode de préparation, qui donne de très-beaux produits, n'ayant rien de bien nouveau ni de bien instructif, ne sera pas décrit ici. Nous dirons seulement que l'argent, les mélanges d'oxydes de cuivre et de fer (ces métaux s'y trouvant dans les mêmes proportions que dans la pyrite cuivreuse) se sulfurent par l'hydrogène sulfuré à une haute température en fournissant des produits cristallisés qui méritent une place distinguée dans une collection de minéraux artificiels.

SUR LA COMPRESSIBILITÉ DE L'ACIDE CARBONIQUE ET DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE A 100 DEGRÉS;

PAR M. P. BLASERNA,
Professeur de Physique à l'Université de Palerme.

La compressibilité des gaz à hautes températures n'a pas été étudiée expérimentalement jusqu'à présent, à cause des grandes difficultés pratiques que cette question entraîne. Tout ce qu'on en savait, c'est que les gaz, portés à une haute température, suivent la loi de Mariotte ou s'en écartent très-peu. Mais il y a un moyen que j'ai indiqué il y a quelques années dans les comptes rendus du Congrès de Siena (1862), de résoudre la question sans aucune hypothèse, en déduisant la compressibilité du coefficient de dilatation à pression constante, dans tous les cas où ce coefficient a été déterminé pour les valeurs croissantes de pression. En effet, si les gaz suivaient la loi de Mariotte, ou du moins s'ils s'écartaient d'elle de la même quantité à 0 et à 100 degrés, le coefficient de dilatation devrait être indépendant de la pression.

Soient :

A 0 degré, ν et φ les volumes correspondants aux pressions p et 1 mètre de mercure;

A T, ν' et φ' les volumes correspondants aux pressions p et 1 mètre, restées constantes.

En désignant par α_p et α les coefficients de dilatation pour les pressions constantes p et 1, on a

$$\frac{\nu'}{\nu} = 1 + \alpha_p \mathrm{T}, \quad \frac{\varphi'}{\varphi} = 1 + \alpha \mathrm{T}.$$

Or, la compressibilité à basse température étant connue, on peut, en adoptant les formules de M. Regnault, exprimer les rapports des volumes en fonction de la pression, de

sorte que

$$\frac{\varphi}{v} = p[1 + a_0(p-1) + b_0(p-1)^2] = p\Delta_p,$$

et de même

$$\frac{\varphi'}{v'} = p[1 + a_1(p-1) + b_1(p-1)^2] = p\mathrm{D}_p,$$

où cette dernière formule exprime la compressibilité des gaz à T degrés.

En divisant ces deux équations l'une par l'autre, et tenant compte des expressions plus haut, on a

$$(1) \qquad \mathrm{D}_p = \frac{1 + \alpha \mathrm{T}}{1 + \alpha_p \mathrm{T}} \Delta_p.$$

On doit à M. Regnault (*) deux séries d'observations sur la dilatation de l'acide carbonique et de l'air à pression constante et pour des pressions élevées; ainsi il nous a été possible de déterminer la compressibilité de ces deux gaz à 100 degrés. Seulement, comme la compressibilité de ces deux gaz n'a pas été déterminée pour la température de 0 degré, mais pour une autre τ un peu différente, il faut écrire la formule (1) de la façon suivante :

$$(2) \qquad \mathrm{D}_p = \frac{1 + \alpha \mathrm{T}}{1 + \alpha_p \mathrm{T}} \cdot \frac{1 + \alpha_p \tau}{1 + \alpha \tau} \Delta_p.$$

Comme on voit, le calcul se réduit aux points suivants :

1° Trouver une formule empirique pour la dilatation à pression constante $1 + \alpha_p \mathrm{T}$ et en fonction de la pression p;

2° Exprimer la compressibilité du gaz à τ degrés Δ_p en fonction de la pression;

3° Calculer les valeurs de D_p pour les valeurs croissantes de pression, chercher ensuite une formule empirique pour les représenter, et déduire de celle-ci une autre $\mathrm{D}_{v'}$ qui exprime la compressibilité en fonction des volumes.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour l'acide carbonique :

(*) *Relation des expériences sur les machines à feu*, t. II, p. 571 et suiv.

$$1 + 100\alpha_p = 1,36600 + 0,006350p + 0,000320p^2;$$

$$\Delta_p = 1 + 0,0080581(p - 1) + 0,0002679(p - 1)^2$$

(d'après M. Regnault);

$$D_p = 1 + 0,003298(p - 1) + 0,0000117(p - 1)^2;$$

$$D_{v'} = 1 - 0,003287\left(\frac{\varphi'}{v'} - 1\right) + 0,0000101\left(\frac{\varphi'}{v'} - 1\right)^2.$$

Cette dernière formule montre que le volume de l'acide carbonique à 100 degrés étant

$$1,\quad \frac{1}{5},\quad \frac{1}{10},\quad \frac{1}{15},\quad \frac{1}{20},$$

les pressions sont :

1,0000, 4,9351, 9,7123, 14,3393, 18,8235,

tandis que pour la température de 3°,25 les pressions ont été trouvées par M. Regnault comme il suit :

1,000, 4,8288, 9,2262, 13,1870, 16,7054.

L'acide carbonique ne suit donc pas, même à 100 degrés, la loi de Mariotte; il s'en écarte encore d'une manière notable, quoique moins qu'à 3°,25.

Pour l'air atmosphérique, une formule exponentielle a été calculée par M. Regnault pour la dilatation en fonction de la pression. En adoptant ses nombres, on trouve pour la compressibilité de l'air à 100 degrés des valeurs de $D_{v'}$ qui s'écartent très-peu de l'unité, tantôt en plus, tantôt en moins. Il résulterait de là que, entre les limites des erreurs possibles, l'air à 100 degrés suit rigoureusement la loi de Mariotte. Mais je crois que cette exactitude parfaite ne saurait être admise. M. Regnault a démontré par des expériences très-délicates et très-précises que le coefficient de dilatation à volume constant est pour l'air un peu moindre que celui à pression constante. Or, cette différence dépend de l'écart de la loi de Mariotte à 100 degrés. Cet écart étant ainsi démontré, j'ai calculé une nouvelle formule

$$1 + 100\alpha_p = 1,36585 + 0,001562p - 0,0000262p^2,$$

qui répond aussi bien que celle de M. Regnault aux obser-

l'hydrogène, en se comprimant moins que ne l'exige la loi de Mariotte. C'est une question qui me paraît bien intéressante à être traitée expérimentalement, et je me propose d'y revenir aussitôt que j'aurai installé les instruments nécessaires.

Prenons 1 volume de gaz à 0 degré, comprimons-le pour réduire son volume à $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{15}$, etc., les pressions correspondantes sont alors connues; puis en le ramenant à son volume primitif, chauffons ce gaz à 100 degrés, tout en augmentant sa pression pour l'empêcher de se dilater; en ce cas, son volume étant le même, la distance moyenne de ses molécules sera la même. Alors comprimons-le, pour réduire son volume à $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{15}$, etc., et cherchons les rapports des pressions correspondantes. On trouve, pour l'acide carbonique, que les volumes étant

$$1,\quad \frac{1}{5},\quad \frac{1}{10},\quad \frac{1}{15},\quad \frac{1}{20},$$

les pressions sont

1,0000, 4,9125, 9,6133, 14,1149, 18,4294,

tandis qu'à 0 degré elles sont

1,0000, 4,8288, 9,2262, 13,1870, 16,7054.

Si la compressibilité était seulement une fonction de la distance des molécules, les pressions dans la même colonne verticale devraient être égales, la distance moyenne de molécules étant la même. Mais on voit que les nombres de la deuxième ligne sont toujours plus forts que ceux de la troisième.

Dans les forces intérieures d'un gaz et dans les phénomènes qui en dépendent, comme la compressibilité, on n'a plus le droit de parler seulement d'attractions et de répulsions moléculaires. La chaleur y entre comme quelque chose de nouveau, avec cette tendance de rendre les gaz plus parfaits, c'est-à-dire de les rapprocher plus de la loi de Mariotte.

RECHERCHES SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS DANS LES MÉLANGES D'ALCOOL ET D'EAU;

PAR M. A. GERARDIN.

Introduction et observations diverses.

La solubilité a été l'objet d'un grand nombre d'études et de recherches, et cependant c'est une des questions les moins avancées de la science. Aucune théorie de la solubilité n'a encore été proposée, sans être presque aussitôt démentie par de nouvelles expériences.

Jusqu'à Lavoisier, on a considéré la solubilité comme un *phénomène mécanique*. « Les uns ont supposé des étuis » dans le dissolvant, des pointes dans le corps dissous. » Newton admet des pores dans l'eau, dans lesquels les sels » vont se nicher, et explique ainsi pourquoi l'eau n'augmente pas de volume en proportion du corps dissous. » Gassendi suppose des pores de diverses formes pour concevoir comment l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre » d'autres d'une nouvelle espèce. » (CHAPTAL, *Éléments de Chimie*, t. I, p. 40; Montpellier, 1790.)

D'après cette théorie, l'accroissement de la solubilité avec la température est dû à la dilatation du liquide. On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul corps, le chlorure de sodium, dont la solubilité dans l'eau croisse proportionnellement à la dilatation de l'eau. Je ferai voir dans le cours de ce travail qu'en dissolvant le chlorure de sodium dans un mélange d'alcool et d'eau, l'accroissement de solubilité cesse d'être proportionnel à la dilatation du dissolvant.

A partir de Lavoisier, la dissolution est considérée comme étant un *phénomène chimique*. Pour Lavoisier et tous les chimistes de cette éqoque, « la dissolution est une véritable combinaison chimique. » (BERTHOLLET, *Statique*

chimique, p. 50.) « Il y a une attraction chimique entre les » molécules du sel et les molécules de l'eau. » (FOURCROY, *Système des Connaissances chimiques*, t. II, p. 360.) « En » un mot, l'agent de la dissolution ne paraît pas différer » de celui de l'affinité. » (CHAPTAL, p. 42.)

On peut invoquer un grand nombre de faits à l'appui de cette théorie. Ainsi : « La dissolution est souvent accom» pagnée d'un dégagement de chaleur. » (THOMSON, *Records of general Science*, 1836. — GRAHAM, *Philosophical Magazine*, 1843. — FAVRE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LI.) « La chaleur spécifique d'une dissolu» tion saline est toujours plus petite que la somme des cha» leurs spécifiques des corps qui la composent. » (PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII.) » Quand deux sels se dissolvent simultanément dans l'eau, » les proportions des sels qui se dissolvent sont générale» ment dans un rapport exact et simple d'équivalents. » (MULDER, *Bijdragen tot de Geschiedenis van het scheikundig gebonden Water*; Rotterdam, 1864.)

J'ai fait voir (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1862, t. LV, p. 142) que la solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants est toujours plus petite que la somme de la solubilité dans chacun des dissolvants isolés.

En effet, si on prend deux dissolutions saturées d'un même corps à la même température et qu'on les mêle ensemble, on observe immédiatement une précipitation du corps dissous.

Il suffira de citer les exemples suivants : sulfure de carbone, saturé de soufre, d'iode ou de phosphore, auquel on ajoute de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de pomme de terre, de l'éther, du chloroforme, de la benzine, du bichlorure d'étain, saturés de soufre, d'iode ou de phosphore; précipitation des solutions aqueuses par l'alcool, et des solutions alcooliques par l'eau. Je n'ai en-

core trouvé aucune exception à cette loi. Je pense qu'on peut la regarder comme générale.

En faisant ces expériences, j'ai reconnu que la quantité du corps dissous qui se précipite par l'addition d'un nouveau dissolvant saturé est variable suivant la température, la proportion du dissolvant ajouté, et la manière dont on fait le mélange. La précipitation est d'autant plus considérable que la température est plus élevée, et qu'on ajoute une plus grande quantité d'un moins bon dissolvant. Une vive agitation détermine une précipitation presque complète. Dans un mélange soumis à une agitation modérée et abandonné à lui-même, la précipitation est moins considérable. Elle varie avec la durée du contact et atteint un maximum constant après vingt-quatre heures environ.

En opérant à 0 degré et en laissant les dissolutions saturées au contact pendant plus de vingt-quatre heures, l'expérience donne des résultats d'une constance satisfaisante, ce qui n'a pas lieu à une température plus élevée. Voici ceux que j'ai obtenus pendant l'hiver de 1861-1862, en profitant à trois reprises différentes de la température ambiante. J'ai employé une quantité constante de sulfure de carbone saturé de soufre, quantité que je représente par 2 équivalents, et que j'ai mélangée dans des tubes bouchés avec $\frac{1}{2}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 équivalents des autres dissolvants saturés de soufre. Le contact a duré vingt-quatre heures et la température est restée invariable à 0 degré pendant toute la durée de l'expérience. La quantité totale de soufre dissous est représentée par 1.

NOMBRE d'équivalents.	ALCOOL.	ESPRIT de bois.	HUILE de pomme de terre.	ÉTHER.	CHLOROFORME.	BENZINE.
$\frac{1}{2}$	"	"	0,50	"	"	0,50
1	0,50	"	0,58	0,62	0,40	0,51
1 $\frac{1}{2}$	"	0,25	0,80	"	"	0,52
2	0,75	"	0,84	0,80	"	0,74
3	0,80	0,40	0,84	0,80	"	0,80
4	0,80	0,40	0,84	"	0,68	0,80

La précipitation n'est jamais complète, elle tend vers une limite variable avec la nature du dissolvant.

Dans l'ouvrage cité plus haut (*Bijdragen, etc.*, p. 221), le Dr Mulder conclut de mes expériences qu'il y a combinaison du soufre avec ses divers dissolvants, combinaison qui serait détruite par l'addition d'un second dissolvant.

Pour Gay-Lussac, la dissolution est un *phénomène physique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 407) présentant de grandes analogies avec les phénomènes de fusion et de vaporisation. Après avoir avancé, vingt ans plus tôt (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. XI, p. 296; 1819), d'après la théorie de Lavoisier, que « si un sel se fondait à 100 degrés, il se mê» lerait à cette température en toute proportion avec l'eau, » il reconnaît « qu'il ne peut plus partager l'opinion de La» voisier en tous points, et se propose de la discuter. » Il rappelle que « la progression de la force élastique de la va» peur n'est nullement affectée au moment où l'eau et » l'acide cyanhydrique passent de l'état solide à l'état li» quide, » et il ajoute : « Cherchons des corps réunissant » la double condition d'être solubles dans un dissolvant, et » de pouvoir se présenter solides et liquides dans des li» mites abordables de température pour la détermination de leur solubilité. Parmi les sels, je n'en connais pas qui

» réunissent ces deux conditions. Parmi les corps inflam-
» mables, la cétine, la paraffine, les acides gras solides ne
» présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans
» l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide. La
» progression, à mesure que la température s'élève, est
» parfaitement continue et régulière. Je donnerai plus tard
» ces diverses solubilités quand elles seront plus com-
» plètes, tout en regrettant de n'avoir pas parmi les sels
» d'exemples plus concluants. »

Graham a suivi cette voie ouverte par Gay-Lussac. Assimilant les corps qui se dissolvent aux corps qui se vaporisent, il fut conduit à entreprendre ses recherches sur la *diffusion*, qui devaient l'amener à la découverte de la *dialyse*.

On ne peut faire qu'une seule objection à la théorie de Gay-Lussac. Il annonce ses expériences sur la cétine et la paraffine, et ne les a jamais publiées. On est obligé d'admettre sans preuve directe que le changement d'état moléculaire d'un corps n'influe pas sur sa solubilité.

J'ai cru devoir combler cette lacune. Reconnaissant qu'il est impossible de trouver des échantillons de paraffine dont le point de fusion soit constant, j'ai abandonné les corps organiques pour soumettre à l'expérience des corps d'une pureté incontestable.

J'ai choisi le soufre, qui fond vers 110 degrés et qui est soluble dans l'alcool amylique, et le bichlorure d'étain. Ces deux liquides entrent en ébullition à une température supérieure au point de fusion du soufre.

Le dosage du soufre dissous dans le bichlorure d'étain s'est fait en précipitant le soufre par l'addition d'un excès d'eau. J'ai repris par le sulfure de carbone qui a ensuite été évaporé. Le résidu de soufre a été fondu et pesé.

Le dosage du soufre dissous dans l'alcool amylique a été fait par une évaporation très-lente sur le bain de sable. Cette lenteur est indispensable. Sans cette précaution, une

grande partie du soufre se transforme en soufre mou qui retient une certaine quantité du dissolvant.

L'expérience a donné les résultats suivants :

A 99°...	100^{gr} de bichlorure d'étain dissolvent			5,8	de soufre solide.
101....	»	»	»	6,2	
110....	»	»	»	8,7	
110....	»	»	»	9,1	
112....	»	»	»	9,4	de soufre liquide.
112...	»	»	»	9,9	
121 (ébull.)	»	»	»	17,0	

A 95°......	100^{gr} d'alcool amylique dissolvent				1,5	de soufre solide.
110.......	»	»	»		2,1	
110.......	»	»	»		2,2	
112.......	»	»	»		2,6	de soufre liquide.
112......	»	»	»		2,7	
120.......	»	»	»		3,0	
131 (ébull.)	»	»	4,7		5,3	
131 »	»	»	5,4			
131 »	»	»	5,9			

Ces deux exemples suffisent pour démontrer l'exactitude de la loi de Gay-Lussac.

Je me suis assuré que la réciproque de cette proposition est vraie, c'est-à-dire que la présence d'un dissolvant ne modifie pas la température de fusion des corps quand il n'y a pas d'action chimique. En effet, le soufre en suspension dans l'acide sulfurique, le bichlorure d'étain et l'alcool amylique entre en fusion dans ces trois dissolvants, exactement à la même température de 111°,5.

Le phosphore entre en fusion à la température constante de 44°,2, dans les divers alcools, l'eau, le chloroforme, etc. Avec l'iode et les corps gras solides, j'ai obtenu des résultats semblables. Je n'ai encore rencontré aucune exception à cette règle.

Si donc le milieu qui baigne le corps n'influe pas sur sa

température de fusion, on peut déterminer cette température de fusion en mettant le corps en suspension dans un liquide qui n'agisse pas chimiquement sur lui. Si le corps est pulvérisé et qu'il ait à peu près la même densité que le liquide au sein duquel il se trouve, on voit toujours très-nettement le moment de la fusion, surtout si le corps est opaque à l'état solide et transparent à l'état liquide. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 1082.)

On voit par ce qui précède qu'il règne encore une certaine incertitude sur la nature même du phénomène de la dissolution. En France et en Angleterre, la théorie de Gay-Lussac est généralement admise. On considère la dissolution comme étant un phénomène physique. En Allemagne, la théorie de Lavoisier est généralement acceptée et la dissolution est rangée parmi les phénomènes chimiques.

Quelle que soit la question relative à la solubilité que l'on considère, on est certain de trouver toujours les avis partagés, et chaque opinion semble s'appuyer sur des bases solides.

Ainsi Gay-Lussac pense que l'eau de cristallisation reste unie au sel dans la dissolution. Mulder croit, au contraire, que cette eau se sépare du sel et concourt à la dissolution en se joignant au dissolvant.

Les uns attribuent les points d'inflexion et de rebroussement dans les courbes de solubilité à des changements dans l'état d'hydratation du sel; les autres, à des modifications allotropiques que le sel éprouve à une certaine température.

On professe en Allemagne que, quand deux sels se dissolvent simultanément, il y a toujours formation de sels doubles. (MULDER, *Bijdragen, etc.*, 1864. — KARSTEN, *Philosophie der Chemie*; Berlin, 1843. — KOPP, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd XXXIV, S. 260.)

On admet en France, d'après Berthollet, qu'il se fait entre les deux sels un échange partiel entre leurs acides et

leurs bases, et l'exactitude de cette opinion a été démontrée par les expériences de M. Malaguti.

Ces divergences d'opinion prouvent la nécessité d'ajouter de nouveaux documents à ceux que l'on a déjà recueillis sur la solubilité et de poursuivre les travaux commencés par Gay-Lussac et continués par Kopp, Karsten, Kremers, Tobler, Mulder, Legrand, Poggiale, Fernet, Alluart, Diacon.

C'est dans ce but que j'ai entrepris mes recherches.

Qu'il me soit permis de témoigner ici toute ma gratitude à M. H. Sainte-Claire Deville, qui m'a soutenu de ses encouragements dans ces recherches d'une longueur rebutante, et qui a eu la bonté de mettre à ma disposition les ressources du laboratoire de l'École Normale.

De la solubilité des sels dans les mélanges d'alcool et d'eau.

La solubilité des sels dans les mélanges d'alcool et d'eau est importante à connaître, à cause des nombreuses applications qu'on en fait dans les opérations de la chimie et de l'industrie.

Je n'insisterai pas sur le mode d'opération. J'ai employé scrupuleusement la méthode indiquée par Gay-Lussac dans ses *Recherches sur la solubilité des sels dans l'eau.*

Quelques expériences préliminaires suffisent pour démontrer combien il est indispensable d'agiter souvent les dissolutions, soit pour hâter la saturation, soit surtout pour éviter la sursaturation.

La sursaturation est l'écueil principal dans les déterminations de solubilité. Il suffit de comparer les expériences des divers expérimentateurs pour reconnaître que les erreurs par excès sont beaucoup plus fréquentes que les erreurs par défaut.

Les erreurs par défaut sont dues principalement aux projections qui ont lieu pendant l'évaporation. Pour me mettre

à l'abri de cette cause d'erreur, j'ai fait souffler des matras spéciaux. Leur col fixé sur le côté était horizontal et ne se redressait verticalement que vers son extrémité. Les évaporations se faisaient sur le bain de sable et avec une grande lenteur. Quand le sel paraissait être sec, on enterrait dans le sable toute la panse du matras et on faisait circuler un courant d'air. La température était portée à 150 degrés ou plus haut, suivant que l'expérience démontrait que cette température était nécessaire et suffisante pour chasser toute l'eau que le sel peut retenir.

Les mélanges d'alcool et d'eau ont été préparés en quantités suffisantes pour permettre de nombreuses expériences. Ils ont été conservés dans des flacons bien bouchés et encapuchonnés. Avant chaque expérience, la densité en a été déterminée par la méthode du flacon. Les densités trouvées ont été ramenées à 0 degré d'après les Tables du *Mémoire sur la densité des mélanges d'alcool et d'eau* du Dr Von Baumhauer (Amsterdam, 1860). Ces Tables ont fait connaître pour chaque mélange la composition en volume et en poids d'alcool.

Les déterminations de densité à diverses températures s'étant toujours parfaitement accordées entre elles et avec les Tables du Dr Von Baumhauer, il suffit d'indiquer seulement ici les densités ramenées à 0 degré.

J'ai préparé les mélanges suivants.

DENSITÉ DES MÉLANGES à 0 degré.	VOLUME D'ALCOOL sur 100 vol. du mélange.	POIDS DE L'ALCOOL sur 100 gr. du mélange.
0,8244	96	94
0,8322	94	91
0,8429	91	87
0,8464	90	86
0,8967	72	65
0,8992	71	64
0,9088	67	59
0,9390	53	45
0,9409	52	44
0,9528	45	38
0,9573	42	35
0,9665	35	29
0,9726	28	23
0,9771	22	17,6
0,9793	19	15,4
0,9848	12	9,8
0,9851	12	9,8
0,9904	7	5,2
Eau pure.	0	0

Les sels que j'ai étudiés sont :

Le chlorure de sodium;
le chlorure de potassium;
le chlorure de baryum;
l'azotate de plomb;
l'azotate de baryte;
le chlorhydrate d'ammoniaque;
le sulfate de potasse;
le chlorate de potasse;
l'azotate de potasse;
l'iodure de potassium;
le chlorure de strontium;
l'acétate de soude.

Solubilité du chlorure de potassium dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Le chlorure de potassium est toujours anhydre. On le dose par évaporation, et une température de 160 degrés est suffisante pour le dessécher complétement.

D'après Gay-Lussac, sa ligne de solubilité dans l'eau pure à différentes températures est une ligne droite dont l'équation serait

$$S = 29,21 + 0,2738t.$$

En contrôlant les expériences de Gay-Lussac par les expériences ultérieures de Mulder, Gerlach, Kopp et Karsten, je propose l'équation

$$S = 28,5 + 0,29t,$$

qui s'accorde mieux avec les résultats connus.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorure de potassium dans l'eau :

A 18°	33,6
30	37,8
40	40,1
57	45,0

L'accord de ces déterminations avec celles des autres expérimentateurs me garantit la pureté du sel et l'exactitude du dosage.

Le tableau suivant donne les résultats que j'ai obtenus, en déterminant à diverses températures la solubilité du chlorure de potassium dans les mélanges d'alcool et d'eau.

D est la densité du mélange d'alcool et d'eau à 0 degré.

T est la température centigrade, lue sur un thermomètre à tube calibré construit par M. Fastré.

S est la quantité de sel dissoute par 100 grammes du mélange d'alcool et d'eau.

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793		D = 0,9726	
T	S	T	S	T	S	T	S
0	23,2	4	20,9	4	16,4	3	12,2
4	24,8	20	25,5	21	20,3	5	12,7
22	29,4	27	26,6	28	22,0	16	15,4
25	30,2	30	27,5	43	25,6	20	16,1
34	32,8	37	29,0			25	17,3
52	37,5	60	35,2			34	19,0

D = 0,9573		D = 0,9390		D = 0,8967		D = 0,8244	
T	S	T	S	T	S	T	S
10	8,8	2	4,2	12	2,87	4	0,00
11	9,0	7	5,1	31	4,35	15	0,00
17	10,3	16	6,4	47	4,88	20	0,04
30	12,5	30	8,5	65	5,65	25	0,06
40	13,9	38	9,6			32	0,20
60	16,7	57	11,3				

Le tracé graphique de ces résultats de l'expérience fait voir que la solubilité du chlorure de potassium dans les mélanges d'alcool et d'eau est toujours représentée par des lignes droites.

Posons donc

$$S = a + bT,$$

et substituons successivement pour S et T les valeurs correspondantes déterminées par les observations précédentes. En combinant deux à deux les équations ainsi obtenues pour chaque mélange, nous pourrons déterminer les con-tes a et b. Prenant ensuite dans chaque cas la moyenne

des observations, on a les équations suivantes :

Dans l'eau..........................		$S = 28,5 + 0,29t$
Dans l'alcool dont...	$D = 0,9904$	$S = 23,2 + 0,27t$
»	$D = 0,9848$	$S = 19,9 + 0,255t$
»	$D = 0,9793$	$S = 15,7 + 0,233t$
»	$D = 0,9726$	$S = 11,9 + 0,205t$
»	$D = 0,9573$	$S = 7,1 + 0,162t$
»	$D = 0,9390$	$S = 4,2 + 0,125t$
»	$D = 0,8967$	$S = 1,89 + 0,061t$

De ce premier exemple il résulte incontestablement que pour le chlorure de potassium dont la solubilité dans l'eau est représentée par une ligne droite, la solubilité dans un mélange d'alcool et d'eau en proportion quelconque est toujours représentée par une ligne droite.

Ces lignes ne sont pas parallèles entre elles; leur coefficient angulaire diminue quand la proportion d'alcool augmente.

La solubilité du chlorure de potassium dans un mélange d'alcool et d'eau est toujours plus petite que la solubilité qui conviendrait à la quantité d'eau que le mélange renferme.

On ne voit aucune relation simple entre les constantes des équations précédentes et la proportion d'alcool qui se trouve dans le mélange.

Pour mieux comprendre ces résultats, on peut les représenter par un tracé graphique. Les abscisses représentent le poids de l'alcool que 100 grammes du mélange renferment. Les ordonnées sont proportionnelles à la quantité de sel dissoute à une même température déterminée. Pour une même température, on joint par un trait continu les sommets de toutes ces ordonnées. A toutes les températures, la solubilité tend à devenir égale à zéro à mesure que la composition du mélange se rapproche davantage de l'alcool anhydre.

Solubilité du chlorure de baryum dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Dans l'eau, la solubilité du chlorure de baryum diffère très-peu de celle du chlorure de potassium. Il était intéressant de reconnaître si cette analogie continuait à s'observer dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Sur quatre expériences seulement Gay-Lussac a reconnu que la ligne de solubilité du chlorure de baryum dans l'eau était une droite à laquelle il a attribué la formule

$$S = 30,62 + 0,2711\,t.$$

Toutes les déterminations faites depuis Gay-Lussac vérifient cette formule empirique.

Brandes a avancé à tort que le chlorure de baryum présentait un maximum de solubilité dans l'eau vers 50 degrés.

J'ai observé que 10 grammes de chlorure de baryum, chauffés sur le bain de sable à 125 degrés, perdaient $1^{gr},46$ correspondant à 2HO. Le chlorure de baryum cristallise donc avec 2 équivalents d'eau qu'il perd complétement à une température de 120 degrés environ.

Il est indifférent de doser le chlorure de baryum par évaporation ou à l'état de sultate de baryte, en le précipitant par l'acide sulfurique et en le calcinant en présence du carbonate d'ammoniaque.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorure de baryum anhydre dans l'eau :

A 9°	33,2
30	38,1
37	40,0
50	43,7
58	45,9

saturations sont difficiles à éviter. Mais l'accord très-

satisfaisant de ces déterminations avec celles des autres expérimentateurs me prouve la pureté du sel et l'exactitude du mode d'opération.

La présence de l'eau de cristallisation dans le chlorure de baryum amène des difficultés sérieuses pour la détermination de sa solubilité dans les mélanges d'alcool et d'eau.

En effet, si on met dans divers flacons de l'alcool concentré en présence de quantités variables de chlorure de baryum à 2 équivalents d'eau, et qu'on détermine simultanément la solubilité du chlorure de baryum dans chacun d'eux, on observe que la solubilité est d'autant plus grande qu'il y a un plus grand excès de sel en présence de l'alcool. Ainsi, à 9 degrés, dans de l'alcool ayant pour densité 0,8244, la solubilité du chlorure de baryum dans 100 grammes du mélange a varié entre 0,09 et 0,37 suivant la quantité de sel qui se trouvait en excès. Il est donc probable que l'alcool concentré peut enlever au chlorure de baryum une partie de son eau de cristallisation. Cette eau affaiblit le titre de l'alcool auquel elle se mélange et augmente son pouvoir dissolvant.

D'un autre côté, si on pèse une certaine quantité de chlorure de baryum récemment calciné, et qu'on l'arrose avec un mélange d'alcool et d'eau, on reconnaît, après l'avoir évaporé sous le récipient de la machine pneumatique, que son poids s'est considérablement augmenté. Le chlorure de baryum anhydre peut donc s'hydrater aux dépens de l'eau mélangée à l'alcool.

Pour parer à cette double cause d'erreur, j'ai pris la précaution suivante. Le chlorure de baryum a été mis pendant huit jours en présence de l'alcool dans lequel je me proposais de déterminer sa solubilité. Après ce temps, j'ai décanté la solution alcoolique, et je l'ai remplacée par une nouvelle quantité d'alcool au même titre. La constance des résultats que j'ai obtenus me fait penser que le titre alcoolique de cette nouvelle solution ne change pas en présence

du chlorure de baryum, ce sel ayant préalablement enlevé ou abandonné à l'alcool la quantité d'eau qui lui convient.

Le tableau suivant renferme les principales expériences que j'ai faites sur le chlorure de baryum.

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793		D = 0,9726	
T	S	T	S	T	S	T	S
14	29,1	14	25,0	11	19,6	15	15,6
25	32,0	32	29,1	15	20,4	23	17,0
32	33,5	39	30,9	20	21,7	33	19,1
47	37,4	50	33,2	35	24,6	50	22,0
60	39,8	63	37,6	45	26,8		

D = 0,9573		D = 0,9390		D = 0,8967		D = 0,8429	
T	S	T	S	T	S	T	S
13	10,0	12	6,5	12	3,1	12	0,00
24	11,4	23	7,2	30	4,3	19	0,00
34	12,9	31	8,3	47	4,9	25	0,04
39	13,8	37	9,0			50	0,28
50	15,2	47	10,1			67	0,377

Le tracé graphique montre que la ligne de solubilité du chlorure de baryum est toujours une droite quelle que soit la proportion d'eau qui entre dans le mélange. Ces lignes sont représentées par les formules empiriques :

Dans l'eau pure........		$S = 30,6 + 0,271\,t$
Dans l'alcool.....	$D = 0,9904$	$S = 25,1 + 0,246\,t$
»	$D = 0,9848$	$S = 21,6 + 0,225\,t$
»	$D = 0,9793$	$S = 17,3 + 0,206\,t$
»	$D = 0,9726$	$S = 13,0 + 0,181\,t$
»	$D = 0,9573$	$S = 8,18 + 0,139\,t$
»	$D = 0,9390$	$S = 5,11 + 0,105\,t$
»	$D = 0,8967$	$S = 2,38 + 0,051\,t$

Si on compare ces formules à celles que nous avons données précédemment pour le chlorure de potassium, on voit qu'à o degré la solubilité du chlorure de baryum est plus grande que celle du chlorure de potassium dans les alcools de même densité. Les coefficients angulaires sont au contraire plus petits pour le chlorure de baryum que pour le chlorure de potassium.

L'analogie de la solubilité de ces deux sels dans l'eau se manifeste encore dans toutes les solutions alcooliques.

La solubilité tend vers o degré à toutes les températures à mesure que l'on se rapproche davantage de l'alcool anhydre.

On ne peut pas admettre que la solubilité du chlorure de baryum dans un mélange d'alcool et d'eau soit proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme.

Les expériences qui précèdent m'ont fait penser qu'il était probable que si la ligne de solubilité d'un sel dans l'eau était une ligne droite, cette ligne serait encore une droite dans un mélange d'alcool et d'eau en proportion quelconque.

En d'autres termes :

Si, dans l'eau, l'accroissement de solubilité d'un sel est proportionnel à l'accroissement de température, il en sera toujours de même dans un mélange quelconque d'alcool et d'eau.

Les sels dont la solubilité dans l'eau peut se représenter par une droite, ou au moins par une ligne, ne différant que très-peu d'une droite, sont :

	A 0°.	A 100°.
le chlorure de sodium, dont la solubilité est..	35,7	39,8
le chlorure de potassium »	28,5	56,6
le chlorure de baryum »	30,9	58,8
le nitrate de baryte »	5,0	32,2

		A 0°.	A 100°.
le sulfate de potasse, dont la solubilité est..		8,5	26,2
le sulfate de magnésie	»	26,9	73,8
le chlorhydrate d'ammon.	»	29,9	77,3
le sulfate d'ammoniaque	»	70,6	103,3
l'iodure de potassium	»	127,9	209,0
le nitrate de plomb	»	36,5	127,0
le sulfate de cobalt	»	24,6	82,6
le sulfate de nickel	»	29,3	83,7
le sulfate de cuivre	»	15,5	73,5

Je choisis des exemples parmi les sels anhydres pour éviter les effets de l'eau de cristallisation, effets que nous avons reconnus en traitant de la solubilité du chlorure de baryum, et que nous avons trouvés analogues entre eux dans toutes nos expériences.

Voici le résultat de mes principales expériences :

Chlorure de sodium. — Dosage par évaporation.

Densité de l'alcool = 0,9282

T	S
T = 4°	S = 10,9
» 10	» 11,1
» 13	» 11,4
» 13	» 11,5
» 13	» 11,4
» 23	» 11,9
» 32	» 12,3
» 33	» 12,5
» 44	» 13,1
» 51	» 13,8
» 60	» 14,1

Le tracé graphique donne une ligne droite.

L'accroissement de la solubilité entre 0 et 60 degrés est plus petit dans un mélange d'alcool et d'eau que dans l'eau pure, et cependant la dilatation de ce mélange est plus grande que la dilatation de l'eau. Cette expérience est une réfutation de l'ancienne théorie qui attribuait l'augmenta-

tion de solubilité à la dilatation qui accompagne l'élévation de température. Cette théorie adoptée par Newton a disparu à l'époque de Lavoisier, sans avoir été réfutée par aucune expérience directe. Aussi plusieurs fois on a cherché à la faire revivre.

Azotate de plomb. — Dosage par évaporation en évitant la production des vapeurs rutilantes.

Densité de l'alcool = 0,9390

T = 4°	S = 4,96
» 8	» 5,82
» 22	» 8,77
» 40	» 12,8
» 50	» 14,9

Le tracé graphique donne une ligne droite.

Sulfate de potasse. — Dosage par évaporation.

Densité de l'alcool = 0,9390

T = 4°	S = 0,16
» 8	» 0,21
» 60	» 0,92

Le tracé graphique donne une ligne droite.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Dosage par évaporation très-lente à cause de la facile volatilisation du sel.

Densité de l'alcool = 0,9390

T = 4°	S = 11,2
» 8	» 12,6
» 27	» 19,4
» 38	» 23,6
» 56	» 30,1

Le tracé graphique donne une ligne droite.

Je pense que ces exemples sont suffisants pour établir la généralité des conclusions suivantes pour les sels insolubles dans l'alcool et dont la solubilité dans l'eau croît proportionnellement à la température.

1° Tous les sels insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau, dont la solubilité dans l'eau à diverses températures est figurée par une ligne droite, ont toujours une ligne droite pour ligne de solubilité dans un mélange d'eau et d'alcool en proportion quelconque.

2° Le coefficient angulaire de ces lignes diminue à mesure que la proportion d'eau dans le mélange est moins considérable.

3° On ne peut admettre dans aucun cas que la solubilité de ces sels soit proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme. Ainsi, dans l'alcool dont D = 0,9390 et qui renferme 55 pour 100 d'eau en poids, la solubilité est toujours plus petite que les 55 centièmes de la solubilité des mêmes sels dans l'eau à la même température.

Je prends pour exemple de sels dont la solubilité dans l'eau à diverses températures est représentée par une ligne courbe, le *chlorate de potasse* qui est peu soluble dans l'eau et l'*azotate de potasse* qui est très-soluble dans l'eau.

Chlorate de potasse.

Le chlorate de potasse est anhydre. Les dosages peuvent se faire par évaporation. La saturation s'obtient facilement. La sursaturation ne se produit que rarement. Les dissolutions sont toujours bien limpides. Ces propriétés particulières au chlorate de potasse le rendent très-précieux pour les recherches de solubilité et expliquent l'identité des résultats obtenus par Gay-Lussac, Legrand, Griffith et Mulder qui ont déterminé sa solubilité dans l'eau.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorate de potasse dans l'eau :

A 28°.	9,5
35	12,3

A 40°	14,4
47	18,3
65	29,1

La concordance de ces résultats avec ceux qui ont été obtenus par Gay-Lussac me prouve la pureté du sel et l'exactitude du mode d'opération.

Dans les mélanges d'alcool et d'eau j'ai obtenu les résultats suivants :

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793	
T	S	T	S	T	S
13	4,9	14	4,7	14	3,2
21	6,3	26	7,1	26	5,4
25	7,5	39	9,3	38	7,9
30	9,1	47	12,8	46	10,8
35	10,2	55	16,1	51	12,2
44	13,6	65	22,3	63	17,5
50	16,2	66	22,5	65	19,0

D = 0,9726		D = 0,9573		D = 0,9390	
T	S	T	S	T	S
13	2,2	13	1,9	14,5	1,1
20	3,3	20	2,7	28	2,2
33	5,8	29	3,6	40	3,4
43	7,2	36	4,3	50	4,3
56	11,4	55	7,9	62	6,6
59	12,9	60	9,7	67	7,6
		63	10,5		

D = 0,9111		D = 0,8967		D = 0,8429	
T	S	T	S	T	S
13	0,74	12	0,46	25	0,09
23	1,08	31	1,28	34	0,12
32	1,73	43	1,95	56	0,24
52	3,35	58	3,10	64	0,32

D'après ces expériences, on voit que quel que soit le mélange alcoolique employé, la forme de la courbe de solubilité présente de grandes analogies avec celle que Gay-Lussac a déterminée pour la solubilité du chlorate de potasse dans l'eau pure. Toutes ces courbes ont comme caractère commun la propriété de se confondre à peu près avec une ligne droite jusqu'à 25 ou 30 degrés et de se relever assez rapidement vers 50 ou 60 degrés.

Si, comme nous l'avons fait pour le chlorure de potassium, on prend pour abscisses le poids de l'alcool que 100 grammes de chacun de ces mélanges renferme, et pour ordonnée la quantité de chlorate de potasse dissoute à une même température, on a des courbes analogues à celles que nous avons indiquées pour le chlorure de potassium.

Le chlorate de potasse est insoluble dans l'alcool; car quelle que soit la température, la solubilité tend vers zéro quand la proportion d'eau dans le mélange tend vers zéro.

La solubilité est toujours plus petite que la solubilité qui appartient à la quantité d'eau que le mélange renferme.

Azotate de potasse.

L'azotate de potasse est anhydre. Sa solubilité dans l'eau est 13,3 à 0 degré. Elle s'élève à 247 à la température de 100 degrés. Sa dissolution saturée bout à 115°,9 et renferme [illegible] sel (Legrand).

Les déterminations de solubilité de l'azotate de potasse sont difficiles, parce que la solubilité varie très-rapidement avec la température. La sursaturation se produit quelquefois. Le défaut de saturation est la principale cause d'erreur que l'on rencontre dans ces déterminations.

Seul entre tous les sels que j'ai étudiés, le salpêtre donne des résultats fautifs plutôt par défaut que par excès.

Les dosages se font facilement par évaporation sur le bain de sable.

Pour apprécier l'exactitude de mes expériences, j'ai fait quelques déterminations de la solubilité de l'azotate de potasse dans l'eau.

J'ai trouvé :

A 10°...	21,2
18...	27,9
27...	40,1
41...	66,3
53...	93,3

L'accord de ces expériences préliminaires avec celles des autres expérimentateurs est très-satisfaisant.

Dans les mélanges d'alcool et d'eau j'ai obtenu les résultats suivants :

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793		D = 0,9726	
T	S	T	S	T	S	T	S
62	95,7	56	72,9	62	73,36	60	52,3
61	94,5	41	45,0	61	72,24	47	34,2
53	79,1	36	37,8	53	56,01	44	31,3
43	58,6	21	21,7	50	50,14	34	20,3
33	40,4	12	14,6	41	37,20	25	13,6
21	25,0			40	36,66	14	8,8
12	18,1			34	28,63		
				31	25,81		
				20	16,35		
				18	14,52		
				13	11,74		
				10	10,19		
				10	10,20		

D = 0,9573		D = 0,9390		D = 0,8967		D = 0,8429	
T	S	T	S	T	S	T	S
65	36,2	64	24,22	57	6,97	60	1,10
57	29,1	60	21,54	47	5,77	54	0,78
44	19,1	51	16,51	33	3,62	40	0,62
33	13,2	40	10,94	12	1,61	22	0,39
25	9,0	24	6,00			15	0,29
14	5,4	16	4,13				

Le tracé graphique montre que ces diverses courbes de solubilité présentent entre elles de grandes analogies. Elles se relèvent rapidement quand la température s'élève, mais de moins en moins à mesure que la proportion d'alcool augmente.

Si on prend pour abscisses le poids de l'alcool que 100 grammes du mélange renferment et pour ordonnées la quantité d'azotate de potasse dissoute à une même tempéra-

ture, on a une courbe qui s'abaisse d'une manière continue et qui tend vers zéro à toutes les températures quand la proportion d'eau tend vers zéro.

Ce fait est absolument semblable à ce que nous avons déjà observé pour le chlorate de potasse, le chlorure de potassium, le chlorure de baryum. Il en est de même pour un grand nombre d'autres sels, ainsi que nous le démontrons plus loin. Nous pouvons donc admettre sa généralité. Le hasard seul peut faire découvrir des sels qui fassent exception.

Nous en concluons les règles suivantes :

« Tous les sels insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau ont dans les mélanges d'alcool et d'eau, à une température constante, une solubilité décroissante d'une manière continue à mesure que la proportion d'eau diminue dans le mélange d'une manière continue.

» La solubilité de ces sels n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange alcoolique renferme. »

Elle est toujours beaucoup plus petite que la solubilité qui conviendrait à la quantité d'eau se trouvant dans le mélange.

Quelques sels minéraux sont réputés solubles dans l'alcool. Il m'a paru intéressant de rechercher dans quelles circonstances ces sels pourraient présenter un maximum ou un minimum de solubilité dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Les sels que l'on indique généralement comme étant les plus solubles dans l'alcool sont l'iodure de potassium, le chlorure de strontium et l'acétate de soude.

Iodure de potassium.

L'iodure de potassium est anhydre à toutes les températures. On peut le doser exactement par évaporation et dessiccation sur le bain de sable chauffé à 160 degrés.

Il est très-soluble dans l'eau. Nous connaissons vingt-huit déterminations de sa solubilité dans l'eau, dues à Poggiale, Mulder, Baup, Gay-Lussac, Legrand et Kremers.

D'après ces déterminations, la ligne de solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau est une ligne droite dont les ordonnées sont :

A	0°	127,9
	117	223,6 (ébullition).

J'ai trouvé pour la solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau :

A 18° 142,3

différant peu de 142,9 trouvé par Gay-Lussac et de 142,6 trouvé par Mulder à la même température de 18 degrés. Cette concordance m'autorise à compter sur l'exactitude du procédé d'opération.

J'ai déterminé la solubilité de l'iodure de potassium dans divers mélanges d'alcool et d'eau à 18 degrés, température ambiante au commencement de mes expériences.

Cette température ayant varié pendant la durée des expériences et pendant les vérifications, j'ai dû souvent procéder par interpolation.

Pour cela je déterminais par trois ou quatre expériences la solubilité à la température ambiante au-dessous, puis au-dessus de 18 degrés. Sachant que la ligne de solubilité était une ligne droite (nous le démontrons un peu plus loin), il était facile au moyen de ces deux points de connaître la solubilité à 18 degrés.

Ces expériences ont été très-nombreuses. Elles ont été parfaitement concordantes. Aussi l'exactitude des résultats suivants ne me paraît pas douteuse.

A 18 degrés la solubilité de l'iodure de potassium est, d'après mes expériences :

Dans l'eau		142,3
Dans l'alcool	D = 0,9904	130,5

Dans l'alcool	D = 0,9851	119,4
»	D = 0,9726	100,1
»	D = 0,9665	89,9
»	D = 0,9528	76,9
»	D = 0,9390	66,4
»	D = 0,9088	48,2
»	D = 0,8464	11,4
»	D = 0,8322	6,2

Si on prend pour abscisses les poids de l'alcool que 100 grammes de mélange renferment et pour ordonnées la solubilité trouvée, et si on joint les sommets de ces ordonnées par un trait continu, on a une ligne qui se confond sensiblement avec une droite depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 80$, et qui de $x = 80$ à $x = 100$ est légèrement convexe vers l'axe des x. Pour $x = 100$, cette ligne aurait 0 pour ordonnée.

Donc :

L'iodure de potassium est insoluble dans l'alcool anhydre et sa solubilité dans un mélange d'alcool et d'eau est presque proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme.

D'après ce tracé graphique, j'ai reconnu que l'alcool qui renferme 60 pour 100 d'eau et qui a pour densité 0,9496 devait dissoudre à 18 degrés la moitié de la quantité d'iodure de potassium que l'eau à 18 degrés peut dissoudre.

J'ai préparé cet alcool, et j'y ai déterminé la solubilité de l'iodure de potassium à diverses températures.

J'ai trouvé les nombres suivants.

L'alcool de densité = 0,9496 dissout :

A 8°..............	67,4	d'iodure de potassium.
13..............	69,2	»
25..............	75,1	»
46..............	84,7	»
55..............	87,5	»
62..............	90,2	»

La ligne de solubilité est une ligne droite, ce que nous pouvions prévoir par nos expériences sur le chlorure de potassium, le chlorure de baryum, le chlorure de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque, l'azotate de plomb, le sulfate de potasse.

La solubilité trouvée est presque exactement la moitié de la solubilité dans l'eau pure à la même température.

En effet :

A	8°	l'eau dissout	134,5	d'iodure de potassium.
	13	»	138,6	»
	27	»	147,9	»
	46	»	165	»
	55	»	172	»
	62	»	178	»

A mesure que la température s'élève, le rapport de la solubilité de l'iodure de potassium dans l'alcool dont D = 0,9496, à la solubilité du même sel dans l'eau, devient un peu plus grand que le rapport de 1 à 2.

Chlorure de strontium.

Le chlorure de strontium a été dosé, tantôt à l'état de sulfate, tantôt par évaporation.

Il cristallise avec 6 équivalents d'eau qu'il perd au-dessus de 100 degrés. On peut donc l'obtenir anhydre par évaporation sur le bain de sable.

Cette eau de cristallisation, s'unissant tantôt au sel, tantôt à l'alcool, fait varier la solubilité à la même température entre des limites assez éloignées. Pour conserver aux expériences leur précision et les rendre comparables entre elles, il faut avoir soin de décanter la solution alcoolique après huit jours de contact avec le sel, de la remplacer par de l'alcool au même titre, et de doser seulement le sel dissous par ce second alcool.

J'ai déterminé la solubilité du chlorure de strontium à 18 degrés dans les mélanges d'alcool et d'eau. Ayant à ma

disposition une grande quantité de ce sel bien purifié, je n'ai pas été obligé, comme pour l'iodure de potassium, d'employer le procédé d'interpolation.

Toutes les dissolutions saturées ont pu être préparées simultanément à la température ambiante.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorure de strontium dans l'eau pure :

A 18°.... 52,4

qui s'écarte peu des résultats des autres expérimentateurs. On a trouvé, en effet, aux environs de 18 degrés :

A 15°	....	50,1	(Gerlach).
20	....	52,98	(Poggiale).
20	....	53,2	(Kremers).
22,25	....	55,0	(Mulder).

La solubilité du chlorure de strontium à 18 degrés dans les mélanges d'alcool et d'eau est :

Densité de l'alcool	D = 0,9904	Solubilité =	49,8
»	D = 0,9851	»	47,0
»	D = 0,9726	»	39,6
»	D = 0,9665	»	35,9
»	D = 0,9528	»	30,4
»	D = 0,9390	»	26,8
»	D = 0,9088	»	19,2
»	D = 0,8464	»	4,9
»	D = 0,8322	»	3,2

Si on prend pour abscisses les poids de l'alcool que renferment 100 grammes du mélange et pour ordonnées les quantités de chlorure de strontium dissoutes à 18 degrés, et si on joint les sommets de ces ordonnées, on a une ligne continue qui est droite de $x = 0$ à $x = 90$, et qui de $x = 90$ à $x = 100$ est légèrement convexe vers l'axe des x; pour $x = 100$ l'ordonnée $= 0$.

Donc le chlorure de strontium est insoluble dans l'alcool. La solubilité est à peu près proportionnelle à la quantité d'eau que l'alcool renferme, car dans l'alcool dont

D = 0,9390 et dont la composition en poids est 45 d'alcool pour 55 d'eau, la solubilité est la moitié de la solubilité dans l'eau pure.

Le chlorure de strontium se comporte dans toutes nos expériences comme l'iodure de potassium.

Acétate de soude.

A cause de l'eau de cristallisation que ce sel renferme, il convient d'opérer sur lui comme nous venons de le faire sur le chlorure de strontium.

Une expérience industrielle journalière montre qu'on peut évaporer la dissolution d'acétate de soude jusqu'à siccité sans avoir à craindre de décomposer l'acétate.

J'ai déterminé la solubilité de l'acétate de soude dans divers mélanges d'alcool et d'eau.

La température ambiante étant de 18 degrés, j'ai obtenu les résultats suivants :

Densité de l'alcool	D = 0,9904	Solubilité =	38,0
»	D = 0,9851	»	35,9
»	D = 0,9726	»	29,8
»	D = 0,9665	»	27,5
»	D = 0,9528	»	23,5
»	D = 0,9390	»	20,4
»	D = 0,9088	»	14,6
»	D = 0,8464	»	3,9
»	D = 0,8322	»	2,1

Si, comme dans les exemples précédents, on prend pour abscisses les poids de l'alcool que 100 grammes du mélange renferment, et pour ordonnées les quantités d'acétate de soude dissoutes; si, de plus, on joint par un trait continu les sommets de toutes ces ordonnées, on a une ligne droite qui coupe l'axe des x au point $x = 100$.

Donc l'acétate de soude est insoluble dans l'alcool, et, de plus, sa solubilité à 18 degrés est exactement proportionnelle à la quantité d'eau que l'alcool renferme.

Il est un fait que je dois signaler ici à cause de sa singularité et de son imprévu.

C'est un rapprochement très-simple entre la solubilité de l'azotate de potasse, celle de l'azotate de soude et celle de l'azotate de plomb.

Entre 0 et 60 degrés, limites de mes expériences, la solubilité dans l'eau varie :

De 13,3 à 111 pour l'azotate de potasse,
De 36,5 à 88 pour l'azotate de plomb,
De 72,9 à 122 pour l'azotate de soude.

A certaines températures différentes pour les trois sels, on peut leur trouver une même solubilité dans l'eau.

J'ai pensé à examiner si cette égale solubilité continuait à se rencontrer dans les divers mélanges alcooliques.

Voici ce que l'expérience m'a donné.

La température de la dissolution de KO, AzO^5 étant 30 degrés, celle de la dissolution de PbO, AzO^5 étant de 10 degrés, j'ai trouvé pour leurs solubilités respectives :

DENSITÉ DE L'ALCOOL.	AZOTATE DE POTASSE dissous à 30 degrés.	AZOTATE DE PLOMB dissous à 10 degrés.
Eau.	44,5	44,4
D = 0,9904	37,1	37,0
D = 0,9848	31,0	31,1
D = 0,9793	25,3	25,3
D = 0,9665	14,6	14,7
D = 0,9528	9,9	10,1
D = 0,9088	4,2	4,0
D = 0,8322	0,6	0,6

Autre exemple :

La température de l'azotate de potasse étant 50 degrés, celle de l'azotate de plomb étant 58 degrés, celle de l'azo-

tate de soude étant 15 degrés, on trouve pour leur solubilité, en négligeant les décimales :

DENSITÉ DE L'ALCOOL.	KO, AzO⁵ à 50 degrés.	PbO, AzO⁵ à 58 degrés.	NaO, AzO⁵ à 18 degrés.
Eau.	86,3	86,1	86,1
D = 0,9904	72	72	72
D = 0,9848	62	62	62
D = 0,9793	50	50	50
D = 0,9726	38	38	38
D = 0,9573	24	24	24
D = 0,9390	16	16	16
D = 0,8967	6	6	6

De ces expériences je dois conclure que si, à des températures quelconques, ces trois sels ont la même solubilité dans l'eau, ils auront une égale solubilité dans un mélange quelconque d'alcool et d'eau.

Mais ce fait n'est pas général.

Ainsi il ne s'observe pas entre deux chlorures, comme par exemple le chlorure de baryum et le chlorhydrate d'ammoniaque.

En effet, ces deux sels ont pour solubilité dans l'eau :

A 18 degrés, 36,4 pour le chlorhydrate d'ammoniaque.
A 23 » 36,5 pour le chlorure de baryum.

Et dans l'alcool dont D = 0,9390, on trouve :

A 18 degrés, 13,2 pour le chlorhydrate d'ammoniaque.
A 23 » 7,2 pour le chlorure de baryum.

A plus forte raison, cette relation n'existe pas entre un azotate et un chlorure, ainsi qu'on peut s'en assurer en comparant les nombres que nous avons donnés dans le courant de ce travail.

SUR L'EXISTENCE DU PERCHLORURE DE MANGANÈSE ET DE SES CONGÉNÈRES DU BROME ET DE L'IODE;

PAR M. J. NICKLÈS.

Présenté à l'Académie des Sciences le 6 mars 1865 et à l'Académie de Stanislas le vendredi 5 août 1864.

En traitant du peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, on obtient du chlore libre en vertu de l'équation

$$(1) \qquad MnO^2 + 2ClH = 2HO + MnCl + Cl.$$

D'habitude, les Traités ajoutent que la moitié du chlore se dégage parce que le composé correspondant au peroxyde de manganèse, c'est-à-dire le bichlorure ou perchlorure $MnCl^2$, n'existe pas, car s'il en était autrement on aurait l'équation

$$(2) \qquad MnO^2 + 2ClH = 2HO + MnCl^2,$$

et, par conséquent, point de chlore libre.

Le but de ce travail est de faire voir que ce perchlorure peut être réellement obtenu, et qu'il en est de même de ses congénères du brome et de l'iode, sinon du fluor.

Ayant reconnu antérieurement que si l'eau détruit sans peine certains composés métalliques perchlorés, perbromés, etc. (*), l'éther leur donne au contraire de la stabilité, j'ai vu dans ce fait la possibilité d'obtenir les composés haloïdes correspondants aux peroxydes, et de remplir

(*) Cf. mon Mémoire sur « les éthers halo-métalliques du thallium, » dans la *Revue des Sociétés savantes* du 15 avril 1864, p. 273; mon Mémoire « sur les éthers chloro et bromo-métalliques du thallium, » dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. I, p. 24, et *Mémoires de l'Académie de Stanislas*, année 1864.

ainsi dans le groupe des chloroïdes une lacune que la théorie a à peine essayé de combler.

On peut y arriver de deux manières, soit en traitant par un courant de chlore sec (quand il s'agit de perchlorure) le protochlorure de manganèse par exemple, placé dans de l'éther anhydre, soit en attaquant par du gaz chlorhydrique desséché, le peroxyde de manganèse en présence de l'éther ou d'un alcool anhydre.

Le choix du liquide n'est pas indifférent, car il doit être susceptible de dissoudre le composé que l'on cherche; aussi tous les perchlorures ne prennent pas naissance dans l'éther; le perchlorure de plomb $PbCl^2$ est dans ce cas.

Le procédé par le chlore est peu expéditif; il demande un contact prolongé entre le peroxyde et l'éther saturé de chlore, et ne donne en définitive qu'un liquide vert clair, chargé de produits organiques chlorés, et ne contenant que peu de manganèse. On réussit mieux avec un liquide tel que l'alcool amylique, qui dissout le protochlorure de manganèse; mais, dans ce cas même, le résultat n'est pas net, car une grande partie du protochlorure dissous est précipitée par l'acide chlorhydrique produit.

Plus simple est le procédé par le gaz chlorhydrique; il suffit même d'agiter dans un tube un peu de peroxyde de manganèse avec de l'éther saturé de gaz ClH, pour obtenir, à l'instant même, un liquide d'un beau vert renfermant le composé en question. C'est une expérience de cours. Elle réussit dans tous les cas, et surtout quand on a soin de rafraîchir le vase. Mais veut-on avoir une certaine quantité de ce corps, il convient de faire arriver du gaz chlorhydrique sec dans le mélange de peroxyde et d'éther convenablement refroidi.

Le produit, de couleur verte, est très-altérable et émet du gaz chlorhydrique. Le phosphore le décolore en donnant lieu à du protochlorure de manganèse; de même aussi, les gaz sulfureux et sulfhydrique, la limaille de fer ou celle

de zinc, l'antimoine en poudre ou le sulfure d'antimoine; ce dernier occasionne de plus un dégagement d'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb donne du soufre libre, les iodures alcalins abandonnent de l'iode, et les matières colorantes organiques telles que l'indigo en sont rapidement anéanties.

L'eau employée dans une certaine proportion le décompose en régénérant le peroxyde de manganèse; toutefois, son action est moins prompte en présence de l'acide chlorhydrique, et ne s'effectue alors que moyennant un supplément d'eau.

Le perchlorure de manganèse est insoluble dans le sulfure de carbone.

Il se détruit rapidement en présence, non-seulement des alcalis, mais même des chlorures alcalins, et ne manifeste aucune tendance à s'unir avec eux.

L'éther le dissout et affecte alors une série de teintes rappelant le *caméléon*, ce qui permet de soupçonner l'existence de composés chloromanganiques correspondants aux acides du manganèse. Il faut beaucoup d'éther pour que le liquide devienne transparent; sa couleur est alors d'un beau violet. Avec moins d'éther la coloration est tellement foncée, qu'on ne voit plus à travers même quand on opère avec un tube mince; toutefois, en y regardant de près, on reconnaît que l'éther ne dissout pas intégralement le tout en toutes proportions, comme on le pourrait inférer de ce qui est dit dans ma Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. LX, p. 480).

Une petite quantité d'eau est supportée par lui sans altération; avec une proportion plus grande, il brunit, et puis, à mesure que l'eau arrive, la dissolution, d'abord limpide, se trouble en donnant lieu à un précipité brun formé de peroxyde contenant plus ou moins de sesquioxyde.

Se fondant sur l'action que l'eau exerce sur certains chlorures ou bromures d'ordre supérieur, on pourrait voir

un oxychlorure dans ce précipité. La vérification que j'ai faite de cette vue ne me permet pas de la partager, à moins d'admettre que ledit oxychlorure est tellement peu stable, qu'il se détruit au moindre lavage.

Le perchlorure de manganèse tel que je l'ai obtenu contient toujours de l'éther et les éléments de l'eau. J'ai fait bien des tentatives pour isoler ce composé si altérable; peine perdue! Le perchlorure se réduit dès qu'on lui enlève l'eau et l'éther, et il se dépose des cristaux de protochlorure de manganèse.

Les seuls agents qui lui donnent quelque stabilité sont ceux-là aussi qui en communiquent à l'eau oxygénée, savoir, les acides et l'éther.

Les combinaisons qu'il forme avec ce dernier varient singulièrement par leur composition; j'en ai analysé un grand nombre : l'une des plus simples est la suivante, elle cadre assez bien avec la formule

$$MnCl^2 + 12(C^4H^5O) + 2HO.$$

Je l'ai obtenue avec du peroxyde natif (pyrolusite) préalablement réduit en poudre, puis séché à 100 degrés centigrades. Il contenait un peu d'oxyde de fer qui a tout naturellement pris sa part de la réaction.

Après l'avoir introduit dans un ballon contenant de l'éther et plongeant dans de la glace, on fit arriver un courant de gaz chlorhydrique sec et on agita de temps en temps jusqu'à ce que le gaz s'échappât sans être absorbé. On filtra rapidement dans un ballon refroidi et du produit on fit deux parts : l'une destinée au dosage des éléments minéraux, l'autre à l'analyse organique. La pesée de la première fut faite en vase clos; celle de la seconde fut effectuée dans de petites boules de verre comme d'habitude.

Voici d'ailleurs le détail des précautions à prendre pour

analyser ce liquide fumant, si enclin à perdre du gaz chlorhydrique, alors même qu'il ne contient pas de ce dernier à l'état de liberté.

Dosage des éléments minéraux.

Le ballon à fond plat employé pour la pesée est fermé par un bouchon de liége traversé par un tube allant jusqu'au fond. Quand la pesée est faite, on replace l'appareil dans un mélange réfrigérant, et on ajoute quelques gouttes d'eau par le tube plongeant. On agite, et on ne remet de l'eau que quand le ballon a repris la température du milieu glacé, ce qui se fait sans retard. Enfin, on complète la dose d'eau nécessaire, puis on ajoute du carbonate de soude exempt de chlore; enfin, on chauffe jusqu'à ébullition afin de chasser la matière organique, après quoi on filtre et on calcine, afin de réduire le manganèse à l'état de Mn^3O^4 pour le doser en cet état.

Les eaux mères contiennent tout le chlore; on neutralise par de l'acide azotique pur, et on dose à l'état de chlorure d'argent.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Les petites boules étant tarées, on les remplit aussitôt avec du liquide contenu dans un verre à pied entouré de glace lorsqu'on n'opère pas en temps d'hiver. Tout doit être disposé pour pouvoir immédiatement garnir, à froid, le tube à combustion et procéder à l'analyse; car si on donne au liquide le temps de s'altérer, il devient le foyer d'une émission de gaz chlorhydrique qu'il n'est plus possible de maîtriser lorsqu'on brise la pointe des boules au moment où il s'agit de les introduire dans le tube. La combustion, qui se fait avec du chromate de plomb, doit être conduite avec toute la prudence que nécessite l'analyse d'un liquide ayant la volatilité de l'éther hydrique.

Voici les résultats obtenus avec le susdit perchlorure :

$0^{gr},285$ ont donné $ClAg$ $0,145 = 0,035$ Cl $= 12,28$ p. 100.
$1^{gr},391$ ont donné Mn^3O^4 $0,118 = 0,085$ $Mn = 4,27$ p. 100.
$0^{gr},636$ ont donné CO^2 $1,190 = 0,324$ C $= 50,94$ p. 100.
HO $0,618 = 0,068$ H $= 10,69$ p. 100.

Rapprochant ces résultats et tenant compte de la présence d'un peu de sesquichlorure de fer, on arrive à la formule

$$MnCl^2 + 12(C^4H^5O), 2HO.$$

En effet :

	Calculé.		Trouvé.
Cl^2....	71,0	12,66	12,28
Mn....	27,5	4,88	4,27
C^{48}....	288,0	51,42	50,94
H^{62}...	62,0	11,06	10,69
O^{14}....	112,0		
	560,5		

Je n'ai pu obtenir une seconde fois la même combinaison. Toujours les résultats varient, avec le peroxyde pur aussi bien qu'avec la pyrolusite ; toutefois, ils pivotent autour de la formule qui vient d'être indiquée.

De cette tendance à former des combinaisons variées faut-il conclure que le composé dont on vient de donner la formule n'est qu'un mélange? Je ne le pense pas ; au contraire, je le considère comme défini. En effet, ce ne peut être une simple dissolution dans l'éther ; car si on traite du peroxyde de manganèse par de l'eau saturée de gaz chlorhydrique, on obtient un liquide *brun* qui *verdit* en présence de l'éther anhydre, engendrant ainsi un produit semblable au précédent, et donnant, par suite, lieu à du peroxyde de manganèse lorsqu'on le décompose par de l'eau alcalisée (*).

(*) L'éther ou l'alcool saturés de gaz ClH ne sont pas seuls aptes à produire cette curieuse réaction. L'éther chloroborique et son congénère du brome se comportent de même, bien qu'ils soient exempts d'acide libre.

De nombreuses analyses me permettent de l'affirmer, bien que la composition du produit obtenu dans ce cas ne soit pas identique à la précédente, et que l'eau s'y trouve cette fois en assez forte proportion, de même que l'acide chlorhydrique libre. J'ajoute que, grâce à ce dernier, le liquide a acquis quelque stabilité et qu'il s'épaissit à mesure qu'il fixe de l'éther.

Pour se troubler en donnant lieu à du peroxyde, il exige beaucoup plus d'eau que n'en demande un perchlorure exempt d'acide libre. S'il s'agit d'en faire l'analyse, on n'a pas besoin d'attendre que le trouble se soit déclaré dans le liquide pesé; après avoir ajouté assez d'eau pour amener la coloration brune, il suffit d'introduire de temps à autre du carbonate de soude en morceaux pour déterminer la décomposition voulue; on achève celle-ci en faisant bouillir pendant quelques instants.

Perbromure de manganèse $MnBr^2$.

Le perbromure de manganèse partage, en général, les propriétés du perchlorure et se prépare comme lui, en sorte que nous pourrons être bref. Le liquide éthéré est de couleur verte, à moins qu'il n'ait été obtenu avec du peroxyde natif ou ferrugineux; dans ce cas il est jaune foncé à cause du sesquibromure de fer qui a pris naissance et qui se forme plus vite que le composé manganique, l'acide bromhydrique portant de préférence son action sur l'oxyde de fer.

Le perbromure de manganèse est moins stable que le perchlorure de ce métal; toutefois, il se conserve assez bien en présence d'un excès d'acide bromhydrique et admet, comme lui, une certaine quantité d'eau avant de se décomposer.

Il fixe de l'éther en proportions très-variables, et jusqu'ici je n'ai pu obtenir de composé nettement défini. Le seul fait qui se dégage de mes analyses, c'est que ces li-

quides renferment le brome et le manganèse dans les rapports de Mn : Br³, c'est-à-dire sensiblement

[illegible] Br^3Mn^2 [illegible].

Le composé éthéré se dissout dans l'éther anhydre et y éprouve, comme ses congénères, les changements de couleur qui rappellent le caméléon. La couleur violette qui se produit en dernier lieu persiste pendant quelque temps.

Ce jeu de couleurs se manifeste également avec du perbromure obtenu en traitant à froid le peroxyde par de l'acide bromhydrique en dissolution saturée. Le liquide s'épaissit à mesure que l'éther arrive ; la coloration produite est riche et assez persistante quand on a employé un excès d'acide.

Periodure de manganèse MnI^2.

C'est un liquide vert contenant de l'éther et les éléments de l'eau tout comme les précédents, et partageant leurs propriétés les plus caractéristiques. Il ne bleuit pas le papier amidonné quand il est sec, mais la couleur bleue se développe dès qu'on fait intervenir l'eau.

Je n'ai pas obtenu ce liquide vert au moyen de l'acide iodhydrique fumant et du peroxyde de manganèse en poudre ; qu'on ajoute ou non de l'éther, le liquide rougit, car il se produit de l'iode libre.

Le periodure de manganèse craint donc l'eau bien plus que ne le font ses congénères du brome et du chlore ; il se comporte en ceci, comme l'acide iodochromique (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4ᵉ série, t. I, p. 32) qui, lui aussi, est moins stable que ne le sont ses congénères haloïdes.

La présence d'un iodure alcalin n'augmente pas sa stabilité, à en juger par une expérience dans laquelle de l'eau saturée de gaz iodhydrique et d'iodure de potassium a été traitée par du peroxyde de manganèse ; la dissolution est

---

(*) Ce qui n'exclut pas la possibilité de la présence d'un peu de sesquibromure.

devenue rouge à la faveur d'une certaine quantité d'iode qui a été mis en liberté.

Composés correspondants au sesquioxyde Mn^2O^3.

Ils se préparent avec l'oxyde Mn^3O^4 obtenu en calcinant le carbonate de manganèse au contact de l'air. Très-ressemblants aux précédents, ils forment comme eux, avec l'éther ou l'alcool, des combinaisons vertes capables de changer de couleur en offrant, successivement, les reflets du caméléon. De même aussi, ils s'échauffent en présence de l'eau en donnant d'abord une dissolution brune, limpide, laquelle, en présence d'une plus grande quantité d'eau, se remplit de flocons bruns d'oxyde manganique.

Ils sont insolubles dans le sulfure de carbone, se décolorent au contact du chlorhydrate ou du bromhydrate d'ammoniaque en dissolution saturée, et s'altèrent également en présence du bichlorure de mercure en dissolution dans l'éther anhydre.

Avec les alcools déshydratés, ces liquides changent de couleur en se dissolvant.

Comme ils sont très-altérables, on ne saurait songer à les purifier; ici encore il en est comme des précédents, auxquels ils ressemblent sous tant de rapports.

De même qu'eux, sinon plus facilement encore, ils prennent naissance quand on traite de l'oxyde manganoso-manganique par l'un des éthers halo-boriques dont il a été question plus haut, ainsi que dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 800.

Sesquichlorure de manganèse Mn^2Cl^3.

Il a été préparé avec de l'oxyde Mn^3O^4 obtenu par la calcination du carbonate de manganèse. C'est un liquide vert, insoluble dans le sulfure de carbone. Peu d'eau n'en modifie pas la couleur, mais une proportion plus grande occasionne une coloration brune. Avec le chloroforme, la couleur verte disparaît peu à peu, en même temps qu'il se

produit un précipité cristallin de protochlorure de manganèse. Il se décolore également en présence du sel ammoniac en dissolution saturée.

La dissolution brune qu'il donne avec l'acide chlorhydrique à saturation verdit en présence de l'éther anhydre; ce composé vert se maintient pendant quelque temps; un grand excès d'éther en dissout une partie en passant par une série de colorations qui rappellent le caméléon.

Avec les alcools, le chlorure Cl^3Mn^2 se comporte en général comme avec l'éther. J'ai analysé la dissolution dans l'alcool amylique; elle contient de l'acide chlorhydrique en excès. Il est probable que l'opération a été interrompue avant que l'absorption fût complète.

Deux opérations successives m'ont donné des résultats cadrant assez bien avec les formules suivantes :

$$Mn^2Cl^3 + 6(C^{10}H^{12}O^2) + 3ClH + 2HO,$$
$$Mn^2Cl^3 + 2(C^{10}H^{12}O^2) + ClH + 8HO.$$

Ce sont des liquides verts, facilement réduits par l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfureux.

Sesquibromure de manganèse Mn^2Br^3.

On ne trouve dans les auteurs aucune donnée positive sur ce composé dont l'existence est, depuis longtemps, entrevue par la théorie. Ce que j'ai à en dire se calque sur le sesquichlorure. C'est un liquide vert qui se prépare comme lui, à cela près que si le sesquioxyde employé est ferrifère, c'est l'oxyde de fer qui entre le premier en jeu, ce qui peut alors donner lieu à un liquide éthéré, jaune brun, insoluble dans l'éther anhydre au fond duquel il se réunit sous la forme d'une couche huileuse.

Cette matière perd de l'éther par la chaleur sans que le chlorure en soit altéré, car, après avoir été évaporée à sic- ... elle n'a pas perdu la propriété de former un éther métallique insoluble dans l'éther anhydre. Il y a

peut-être là le germe d'un procédé de séparation du fer d'avec le manganèse.

Dès le début de ces recherches, j'ai fait l'analyse du sesquibromure de manganèse en opérant sur un liquide qui avait été préparé avec du peroxyde et du gaz BrH, qui n'était pas tout à fait pur; je n'ai reconnu qu'après coup, que le perbromure avait passé à l'état de sesquibromure.

8gr,443 de liquide éthéré ont donné :

Mn^3O^4 = 0gr,316 = 0,227 Mn = 2,688 pour 100.
BrAg = 2,214 = 0,942 Br = 11,15 pour 100.
$MnBr^2$ exige 15 pour 100 de brome.
Mn^2Br^3 n'en exige que 11 pour 100.

C'est donc à ce dernier que j'avais affaire.

Le sesquibromure de manganèse se forme encore en traitant le sesquioxyde par de l'acide bromhydrique fumant et bien refroidi; ajoutant ensuite de l'éther anhydre, on obtient le liquide vert éthéré que nous connaissons maintenant.

Pareille combinaison verte prend naissance en mettant de l'oxyde manganoso-manganique en contact avec de l'éther bromo-borique, même exempt d'acide bromhydrique libre.

Sesqui-iodure de manganèse Mn^2I^3, *et sesqui-iodure de fer* Fe^2I^3.

Préparé au moyen du sesquioxyde de manganèse, de l'éther anhydre et d'un courant de gaz iodhydrique sec, il constitue un liquide vert, peu stable, qui se décompose énergiquement en présence de l'iodure de potassium en dissolution aqueuse saturée. De l'iode est mis en liberté à cette occasion, en même temps qu'il se précipite de l'iodure de potassium.

Le liquide vert n'agit sur le papier amidonné qu'autant que celui-ci est humide. A sec, l'action ne se manifeste qu'à la longue.

Le sesquioxyde de fer donne des résultats analogues. Toutefois le liquide obtenu n'est pas vert, mais rouge; ensuite, il est bien moins stable. Dans les premiers temps, il n'est pas précipité par le prussiate rouge; plus tard cependant il se produit un précipité bleu, bien que le liquide renferme de l'iode libre.

C'est probablement la présence simultanée de l'iode et du protoiodure de fer qui a fait rejeter par Gmelin (*Traité*, 4e édition, t. III, p. 235) l'existence du sesqui-iodure de fer Fe^2I^3.

CONCLUSIONS.

Dans le tome II du *Traité de Chimie* de M. Dumas (année 1828), on lit, à la page 129, ce qui suit :

« ... Mais tandis que, pour les quatre classes indiquées, nous voyons les chlorures répéter avec une fidélité remarquable tous les composés auxquels l'oxygène donne naissance, on observe avec étonnement que les oxydes singuliers ne présentent jamais de chlorures correspondants par la composition ou par les propriétés. Les oxydes singuliers, traités par l'acide hydrochlorique, donnent tous un dégagement de chlore et un chlorure inférieur, ou bien du peroxyde d'hydrogène et un chlorure inférieur encore. On n'a pu d'ailleurs, par aucun autre procédé, combiner le chlore dans la proportion qui conviendrait à ces sortes de corps. On arrive toujours au-dessus ou au-dessous de cette proportion. Quelle que soit la cause de ce phénomène, il est trop général pour que nous n'ayons pas dû le faire remarquer.

» Ajoutons que parmi les recherches de Chimie générale dignes d'être tentées, celles qui auraient pour objet la découverte des chlorures singuliers mériteraient une attention

particulière, en ce sens que de tels corps auraient sans doute des réactions analogues à celles des oxydes correspondants, et conduiraient, par cela même, à produire un perchlorure d'hydrogène analogue à l'eau oxygénée. »

Quoiqu'elles remontent à près de quarante ans, ces remarques ont conservé toute leur actualité, et les Traités qui portent le millésime 1865 ont pu dire avec raison que « la classe des perchlorures n'existe pas, » ou du moins « qu'on ne connaît pas encore de chlorures de cette catégorie. » Mais, par ce qui précède, on voit que cette connaissance nous est désormais acquise.

On voit aussi qu'avec les *perchlorures*, il faut admettre l'existence des *perbromures* et celle des *periodures*, ce qui rend assez probable celle des *perfluorures*.

Quant à l'attitude de ces composés à l'égard des réactifs, on peut affirmer :

Qu'ils ne sont ni acides, car, loin d'acquérir de la stabilité en présence des composés de nature basique, ils se détruisent à leur contact;

Ni *de nature alcaline*, car ils s'unissent avec l'éther, comme le font les chlorides;

Ni *de nature neutre*, car les acides leur donnent de la stabilité;

Que, par conséquent, ils méritent, à tous égards, le titre de « singuliers » que M. Dumas leur a imposé par avance.

Le procédé au moyen duquel on les obtient peut être appliqué à la préparation d'autres combinaisons haloïdes, notamment de celles correspondant aux sesquioxydes. On en a la preuve dans ce qui précède. De même, j'ai pu avec lui, obtenir des composés haloïdes correspondant à l'acide borique, ceux répondant à l'acide arsénique et tant d'autres également inédits, dont il sera question dès que j'aurai pu terminer les analyses qui s'y rapportent.

Le procédé que je fais connaître dans ce Mémoire est donc bien un procédé général. Convenablement appliqué,

Cette machine se compose d'un cylindre en cristal ou en fonte, parfaitement rodé; d'un piston métallique devant toujours avoir une longueur égale à deux fois son diamètre qui doit être tout au plus de $\frac{1}{10}$ de millimètre plus petit que celui du cylindre. Ce piston est garni sur sa surface de petites rainures, distancées l'une de l'autre d'un centimètre environ. Les stuffen-bocks qui servent à diriger les tiges du piston sont établis sur le même principe, de telle sorte qu'il n'est jamais besoin d'y introduire de l'huile.

Je détruis donc du même coup : l'usure du cylindre et celle du piston, la résistance du piston, puisqu'il n'y a plus de frottement, et l'engorgement des soupapes. De plus, comme le piston est à double effet, le vide se fait sans effort et le mouvement devient de plus en plus doux, car on fonctionne dans un air dont la raréfaction augmente à mesure que l'on opère.

Cette machine est surtout applicable à l'industrie; elle peut faire le vide dans de grandes capacités, dans un temps relativement très-court. J'y ai appliqué le système de M. Babinet, qui permet d'arriver, pour les laboratoires, dans des capacités de 6 à 10 litres, à un vide de 7 millimètres de mercure, vide plus que suffisant pour bien des opérations, et qui, dans des capacités de 500 centimètres cubes à 1 litre, peut arriver à 4 millimètres de mercure. Elle ne demande pas une grande vitesse de manœuvre, et fonctionne même mieux lorsqu'on la fait marcher lentement. Elle peut, sans aucun changement, servir de pompe de compression, dans la limite de deux atmosphères, et permet de puiser un gaz dans un récipient, pour le refouler dans un autre, sans perte sensible.

Le petit modèle enlève par tour de roue 1 $\frac{1}{2}$ litre d'air; son prix est de 500 francs. J'en établis un plus grand modèle, qui enlèvera par tour de roue 4 litres d'air, et dont ...ix sera de 800 francs.

SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE, DE LA POTASSE ET DE LA CRÈME DE TARTRE CONTENUS DANS LES LIQUEURS VINEUSES;

PAR MM. BERTHELOT ET A. DE FLEURIEU.

Nous avons entrepris d'étudier les variations et la répartition de l'acide tartrique dans la vigne, dans le raisin, dans la vendange, enfin dans le vin, aux diverses époques de sa conservation : ce sont là des questions dont l'examen ne présente pas moins d'intérêt pour la physiologie végétale que pour l'agriculture et pour l'industrie.

Malgré le nombre et la variété des essais que nous avons exécutés, nous présentons avec réserve les résultats de nos recherches. En effet, le mot *vin* comprend une multitude de liquides, obtenus sous les climats et dans les conditions météorologiques et agricoles les plus divers. C'est pourquoi les conséquences que nos observations suggèrent doivent être regardées comme étant surtout relatives aux produits que nous avons examinés, bien que plusieurs d'entre elles soient certainement susceptibles d'une application plus étendue.

Le présent Mémoire comprend les parties suivantes :

PREMIÈRE PARTIE. — *Procédés d'analyse.*

DEUXIÈME PARTIE. — *Résultats.*

PREMIÈRE PARTIE.

PROCÉDÉS D'ANALYSE.

Cette partie est divisée en trois sections, savoir :

Première section. — Dosage de l'acide tartrique.

Deuxième section. — Dosage de la potasse.

Troisième section. — Dosage du bitartrate de potasse.

PREMIÈRE SECTION.

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Nous partagerons cette étude en quatre divisions, savoir:

I. Procédés anciens;

II. Définition des problèmes d'analyse;

III. Notre procédé;

IV. Vérifications.

I. Procédés anciens.

Les procédés proposés jusqu'ici pour doser l'acide tartrique dans les vins peuvent être ramenés à quatre principaux :

A. Essai acidimétrique;

B. Essai alcalimétrique des cendres;

C. Séparation de la crème de tartre par évaporation;

D. Précipitation successive de l'acide tartrique sous forme de sel de plomb, puis de crème de tartre.

Entrons dans quelques détails : on comprendra mieux ainsi la nature du problème que nous voulons résoudre.

A. *Essai acidimétrique.*

Divers auteurs se sont bornés à déterminer l'acidité totale du vin (1), au moyen d'une solution alcaline titrée : ils ont déduit de cette indication la quantité de l'acide tartrique, regardant le poids de cet acide contenu dans un litre de vin comme proportionnel au poids total de l'alcali neutralisé.

Ce procédé, en tant que méthode de dosage de l'acide tartrique, est fort inexact, attendu que :

D'une part, une portion des acides du vin est déjà combinée avec des bases, ce qui la met en dehors de l'essai acidimétrique;

---

(1) Ce procédé a été proposé jusque dans ces derniers temps, comme le les critiques dirigées contre lui, avec juste raison, par M. E. Robi- rnay. *Voir* la brochure de cet auteur : *Détermination des acides dans* 'aris, 1865.

D'autre part, le vin renferme des acides différents de l'acide tartrique, et dont la proportion totale peut être triple ou quadruple de celle de l'acide tartrique.

Tels sont :

L'acide acétique;

L'acide succinique, découvert dans le vin par M. Pasteur;

L'acide carbonique;

L'acide phosphorique;

L'acide malique, signalé par divers auteurs, et dont la proportion est parfois presque égale à celle de l'acide tartrique, comme nous l'avons reconnu directement, en isolant cet acide sous forme de bimalate de chaux;

Divers autres acides normaux ou accidentels, tels que l'acide lactique, etc.;

Enfin, les acides éthyltartrique, éthylmalique, éthylsuccinique, dont les titres acides réunis représentent environ le *septième* de l'acidité totale d'un vin, âgé de quelques années et contenant 10 centièmes d'alcool (en poids) (1).

L'existence de ces acides éthérés a presque toujours été négligée dans les essais et considérations dont le vin a été l'objet. Cependant la proportion de ces acides est loin d'être insignifiante; car leur poids, dans un vin tel que le précédent, s'élève au *tiers* environ du poids total des acides libres du vin. Dans un vin contenant seulement 5 centièmes d'alcool en poids, le poids des acides éthérés pourrait encore s'élever, avec le temps, jusqu'au *sixième* du poids total des acides libres du vin.

B. *Essai alcalimétrique.*

On a proposé de déterminer la crème de tartre contenue dans un vin, en évaporant à sec la liqueur, incinérant le résidu, traitant la cendre par l'eau, pour dissoudre le car-

(1) *Voir* le Mémoire de l'un de nous sur la formation des éthers dans les vins, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. Ier, p. 327, 336 et suiv., 1864. — *Voir* aussi le présent Mémoire, p. 199 et 200.

bonate de potasse, enfin en terminant par un essai alcalimétrique de cette dernière liqueur.

Les indications ainsi obtenues sont moins éloignées de la vérité que celle de l'essai précédent. Elles sont d'ailleurs suffisantes pour les industries qui utilisent les vins, ou plutôt les vinasses, au point de vue du carbonate de potasse qu'ils peuvent fournir. Mais elles sont en général peu convenables, s'il s'agit du dosage de l'acide tartrique. En effet, la marche qui vient d'être exposée ne peut conduire au dosage de cet acide, que dans le cas où il existe une certaine proportionnalité entre la quantité de potasse contenue dans le vin et la quantité d'acide tartrique. Or, cette proportionnalité ne se vérifie pas dans la plupart des cas.

Quelquefois l'acide tartrique domine sur les proportions qui répondraient au bitartrate de potasse : nous en montrerons divers exemples. Bornons-nous à donner ici le suivant : dans le vin de Formichon 1859, le poids de l'acide tartrique total (libre et uni aux bases) a été trouvé double de celui qui aurait constitué un bitartrate, avec la potasse renfermée dans ce même vin.

Mais cet excès d'acide tartrique est exceptionnel : l'erreur du procédé est plutôt inverse. En général, les vins que nous avons examinés contenaient un excès de potasse, relativement à la proportion capable de constituer du bitartrate avec l'acide tartrique.

Ce procédé est donc inexact pour l'acide tartrique, bien qu'il soit applicable à la potasse, comme nous le dirons dans la deuxième section.

Cependant, dans la plupart des cas, l'essai alcalimétrique des cendres du vin conduit à des nombres ne s'écartant pas de plus d'un tiers ou d'un quart de ceux qui résultent du dosage direct de l'acide tartrique. Malheureusement aucun caractère qualitatif ne permet de prévoir les cas où cette concordance approximative se trouve réalisée, et ceux où elle se trouve complétement en défaut.

C. *Séparation de la crème de tartre par évaporation.*

Un procédé de dosage plus approché consiste à déterminer directement le bitartrate de potasse par évaporation. Plusieurs auteurs l'ont signalé. Il donne lieu à diverses critiques; nous les exposerons tout à l'heure. Mais, auparavant, comme nous avons eu occasion d'étudier ce procédé avec soin, et comme ses indications peuvent rendre quelques services dans les industries qui extraient la crème de tartre des vinasses, nous croyons devoir décrire ce procédé, tel que nous le réalisons.

On évapore au bain-marie 1 litre de vin, jusqu'à réduction à 80 ou 100 centimètres cubes. On abandonne le tout pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures. Le bitartrate cristallise et se sépare. On l'isole par décantation, on le lave légèrement, on l'égoutte sur du papier à filtre. Quand il est sec, on le pèse.

A la rigueur, on pourrait se borner à cet essai et négliger le bitartrate qui reste dissous dans l'eau mère, d'autant plus que le poids du précipité obtenu est un peu supérieur à celui du bitartrate réel qu'il contient, ce qui établit une sorte de compensation.

Cependant, si l'on veut opérer avec plus d'exactitude, on peut ajouter à l'eau mère deux fois son volume d'alcool : on laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on recueille le nouveau bitartrate qui se précipite ainsi, on le pèse et on ajoute son poids au précédent.

On obtient en définitive ce que l'on peut appeler la *crème de tartre brute par évaporation.*

Mais le poids de ce produit ne fournit pas une donnée très-précise, parce qu'il contient diverses matières étrangères, par exemple une certaine quantité de chaux, ou plus exactement de tartrate de chaux. De là la nécessité de déterminer la proportion du bitartrate réel contenu dans la crème de tartre brute.

On y parvient par deux procédés, qui fournissent des résultats assez concordants, savoir :

Soit par un essai acidimétrique direct de la crème de tartre brute ;

Soit par un essai alcalimétrique de la cendre fournie par cette même crème de tartre.

Le dosage précédent devient ainsi mieux défini, quoique sa signification demande à être discutée, comme on le dira tout à l'heure. On voit combien il est long et pénible. Pour comporter quelque exactitude, il exige l'emploi d'une grande masse de liquide et plusieurs pesées et manipulations.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus par ce procédé ne s'appliquent pas d'une manière nécessaire au dosage de l'acide tartrique ; ils ne comportent cette signification que dans le cas où l'on opère sur un vin récent, et pourvu que la potasse excède notablement la proportion équivalente par rapport à l'acide tartrique (1).

Mais au contraire, ce procédé ne s'applique ni au dosage de l'acide tartrique, dans les vins où cet acide excède la potasse ; ni au dosage de la potasse, dans les vins où cet alcali domine, ce qui est le cas le plus fréquent.

Ce procédé fournit également des indications inexactes pour les vins anciens, dans lesquels une partie notable de l'acide tartrique se trouve changée en acide éthyltartrique. La présence de ce dernier acide constitue une difficulté spéciale au procédé d'évaporation, parce que, dans son application, l'acide éthyltartrique se décompose en partie, et suivant une proportion qui varie avec les conditions d'évaporation. Nous reviendrons sur ce point, en parlant du dosage du bitartrate de potasse (*voir* p. 212 et 238).

---

(1) On veut parler ici du bitartrate, c'est-à-dire du rapport

$$C^8H^4O^{12} = 150 \text{ à } KO = 49,$$

c'est-à-dire 3 : 1 sensiblement.

D. *Précipitation de l'acide tartrique.*

On précipite l'acide tartrique contenu dans le vin, à l'aide de l'acétate de plomb; on lave le précipité, lequel renferme en outre les sels de plomb de l'acide malique, de l'acide succinique et diverses autres substances.

On décompose ce précipité par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir la liqueur, on la réduit à un petit volume par l'évaporation, on la partage alors en deux parties égales : on sature l'une de ces moitiés par la potasse, on la mélange avec l'autre moitié, et l'on ajoute au tout plusieurs fois son volume d'alcool. Le bitartrate se précipite : après un ou deux jours de repos, on le recueille, on l'égoutte, on le sèche, on le pèse.

Ce procédé convient fort bien pour une recherche qualitative, mais ce n'est évidemment pas une méthode de dosage. Entre autres difficultés, on peut objecter la solubilité notable du bitartrate de potasse dans l'eau alcoolisée, même en présence d'un excès d'alcool.

En résumé, trois choses ont été confondues dans les procédés d'analyse proposés jusqu'à présent :

1° L'acidité totale du vin a été assimilée par plusieurs auteurs avec l'estimation de l'acide tartrique, bien que ce corps ne soit pas le seul acide contenu dans le vin, et qu'il n'y soit pas nécessairement et en totalité, soit à l'état libre, soit à l'état de bitartrate.

2° La même confusion a été faite entre la potasse totale et celle du bitartrate de potasse.

3° Le dosage du bitartrate a été regardé à tort comme équivalent, soit à celui de l'acide tartrique, soit à celui de la potasse.

Ajoutons enfin que l'on n'a pas tenu compte de l'existence de l'acide éthyltartrique et de sa décomposition pendant l'évaporation du vin.

II. Définitions.

Les détails qui précèdent montrent la nécessité de définir rigoureusement le but que l'on se propose dans l'analyse du vin. En effet, l'acide tartrique peut se trouver contenu dans le vin sous trois formes principales, savoir :

1° L'acide tartrique libre;

2° L'acide tartrique uni aux bases (tartrates et bitartrates de potasse, soude, chaux, etc.);

3° Enfin, l'acide tartrique uni à l'alcool, aux glucoses, à la glycérine, etc., sous forme de combinaisons éthérées (éther éthyltartrique, acide éthyltartrique, éthyltartrates, acides glucosotartriques, etc.).

Nous réunirons l'acide tartrique libre et l'acide tartrique combiné aux bases dans les tartrates, sous le nom d'*acide tartrique salin* ou *acide tartrique total,* réservant ainsi ce nom pour l'acide qui peut être immédiatement manifesté par précipitation et par double décomposition. Cette désignation commune est inévitable, parce que l'on ne saurait établir aucune distinction pratique entre l'acide libre et l'acide engagé en combinaison saline, dans une liqueur telle que le vin, où il existe en même temps d'autres acides.

Nous désignerons l'acide tartrique uni aux divers alcools sous le nom d'*acide tartrique éthéré*. Il n'est pas compris dans ce que nous avons appelé l'acide tartrique total, parce que l'acide éthéré constitue des composés d'un ordre tout différent, et qu'il n'est pas précipitable sous forme de bitartrate de potasse. Il peut répondre soit à des composés neutres, tels que l'éther tartrique, soit à des composés acides, tels que l'acide éthyltartrique, dans le vin, les acides glucosotartriques, dans le raisin et dans certains vins qui renferment des sucres, etc. La proportion totale de l'acide tartrique éthéré, dans un vin un peu ancien, peut s'élever jusqu'au quart, ou même jusqu'au tiers de l'acide tartrique salin. (*Voir* p. 200 du présent Mémoire.)

Un tel chiffre montre toute l'importance de cet ordre de composés. Leur formation joue d'ailleurs un rôle essentiel dans les changements successifs que le vin éprouve sous l'influence du temps. (*Voir* le Mémoire de l'un de nous, *Annales de Chimie et de Physique*, 4[e] série, t. I[er], p. 338.)

L'acide tartrique éthéré reprend peu à peu la forme d'acide salin, toutes les fois que l'on élimine l'alcool. Mais cette reproduction complète de l'acide tartrique salin, au moyen de l'acide éthéré, est très-lente : même à 100 degrés, elle exige un temps considérable. (*Voir* le présent Mémoire, p. 212.)

On voit par cette discussion combien les problèmes d'analyse qui se présentent dans l'étude des liquides naturels sont délicats, soit en raison du nombre des principes immédiats qui constituent ces liquides, soit en raison des arrangements multiples qui peuvent résulter de l'association desdits principes immédiats.

III. Notre procédé.

Notre procédé est fondé sur l'insolubilité presque absolue du bitartrate de potasse dans un mélange éthéro-alcoolique, et sur la propriété que possède ce même mélange de dissoudre toutes les autres substances douées d'une réaction acide, que le vin peut renfermer.

On précipite donc le bitartrate par une addition convenable d'un mélange d'éther et d'alcool, puis on détermine le poids de ce bitartrate par un essai acidimétrique.

D'après ces principes, il semblerait que le dosage de l'acide tartrique n'exige qu'un seul essai, fondé sur l'addition pure et simple au vin d'un certain volume d'un mélange éthéro-alcoolique. Il en serait ainsi en effet, si le vin était une simple dissolution de bitartrate de potasse dans l'eau alcoolisée. Mais en réalité le vin présente une composition beaucoup plus compliquée, et l'essai précédent représente seulement un *essai préliminaire*. En s'y bornant, les résul-

tats pourraient être tantôt exacts, tantôt inexacts, suivant certaines conditions qui vont être signalées.

En fait, le vin renferme presque toujours soit un excès d'acide tartrique, soit un excès de potasse, sur les proportions équivalentes qui répondent au bitartrate. Ce n'est pas tout : le vin contient divers acides, capables de partager la potasse avec l'acide tartrique, et diverses bases, capables de partager l'acide tartrique avec la potasse.

En raison de ces circonstances, la crème de tartre précipitée dans le vin par une simple addition d'un mélange éthéro-alcoolique peut, suivant la composition du liquide :

Tantôt contenir la totalité de la potasse et une partie seulement de l'acide tartrique;

Tantôt renfermer la totalité de l'acide tartrique et une partie de la potasse;

Tantôt même la crème de tartre précipitée peut être formée seulement par une partie de l'acide tartrique et une partie de la potasse existant réellement dans le vin : ce qui arrive précisément dans le cas où l'acide et la base sont en proportion équivalente.

Jamais, dans les vins que nous avons examinés, le précipité ne renfermait à la fois la totalité de l'acide tartrique et celle de la potasse.

De là la nécessité, pour doser l'acide tartrique, d'un second essai que nous appellerons *essai principal*, et dans lequel on ajoute au vin une certaine quantité de potasse.

Ce n'est pas tout : dans le cas où le vin renferme une proportion notable de chaux, ce qui est d'ailleurs exceptionnel, un *troisième essai* devient nécessaire.

Entrons maintenant dans quelques détails sur l'exécution des divers essais que nous venons de signaler.

Premier essai (préliminaire). — On prend 10 centimètres cubes de vin, on les introduit dans un petit matras, on y ajoute 20 centimètres cubes d'un mélange d'alcool ordinaire et d'éther à volumes égaux, après avoir vérifié

la neutralité absolue de l'alcool et de l'éther ainsi mélangés (1). On agite le tout, on bouche le matras et l'on abandonne la masse liquide à elle-même, pendant quarante-huit heures, à la température ordinaire.

Dans les premiers moments du mélange, la liqueur demeure transparente; mais bientôt elle se trouble, et la crème de tartre commence à se précipiter. Elle affecte la forme d'un dépôt blanc et cristallin, tantôt grenu, tantôt aciculaire, selon que sa séparation a été plus ou moins rapide.

Dans certains vins, la précipitation est à peu près complète au bout de vingt-quatre heures; mais en général il vaut mieux attendre quarante-huit heures. Un repos plus prolongé ne fait pas varier notablement le poids du précipité. Dans tous les cas, il faut opérer dans un vase bien clos, afin d'éviter l'évaporation de l'éther.

La crème de tartre précipitée demeure le plus souvent adhérente aux parois du vase, par suite de la présence d'un peu de matière gommeuse dans le vin. Cette crème de tartre n'est pas formée exclusivement par du bitartrate de potasse; elle renferme en outre diverses matières étrangères, d'ailleurs peu abondantes.

Quant au liquide éthéro-alcoolique, il retient en solution les acides, l'eau et la plupart des substances contenues dans le vin.

Pour terminer le dosage, on décante la liqueur, et on la jette sur un petit filtre sans plis. On lave le précipité par décantation, dans le matras même, avec une petite quantité du mélange éthéro-alcoolique, que l'on jette sur le même filtre, dès que celui-ci est égoutté; on réitère ce lavage rapide à deux ou trois reprises. Ces lavages sont l'un des points les

---

(1) L'éther est souvent acide; dans ce cas, on le rectifie par la chaux. L'alcool peut être acide, et parfois alcalin : de là la nécessité de purifications convenables.

plus délicats, parce qu'il faut débarrasser complétement le filtre de la liqueur vineuse, nécessairement acide, qui l'imprègne d'abord, sans cependant employer un volume du mélange éthéro-alcoolique trop considérable et capable de dissoudre une partie du bitartrate. On évite ces écueils avec un peu de pratique.

Quand le lavage est terminé, on égoutte le filtre, on le place sur le matras, on le perce, on le lave avec de l'eau tiède; enfin on introduit le filtre même dans le matras, et on chauffe le tout, pour achever la dissolution du bitartrate de potasse. Cela fait, il ne reste plus qu'à déterminer, dans le matras même, le titre acide, ce qui se fait au moyen d'une liqueur normale de baryte.

Parfois, le précipité est assez adhérent au matras, pour que les décantations soient possibles sans recourir au filtre, ce qui simplifie beaucoup le manuel opératoire.

En suivant la marche qui vient d'être exposée et en dosant la crème de tartre par un essai acidimétrique, on n'a pas à se préoccuper des matières étrangères que la crème de tartre peut avoir entraînées, lors de sa précipitation; pourvu qu'aucune de ces matières ne possède la réaction acide, c'est-à-dire la réaction qui caractérise ce dosage. Le tartrate de chaux peut seul rendre inexact le dosage de l'acide tartrique. Mais heureusement, dans la plupart des vins, il est négligeable. Si l'on voulait absolument en tenir compte, il faudrait suivre la marche que nous donnerons plus loin (p. 195), en vue de cette difficulté, dans les vins riches en chaux, tels que certains vins de Champagne.

Deux causes d'erreur sont à redouter dans le procédé d'analyse précédent, savoir :

1° La précipitation incomplète de la crème de tartre, faute d'un repos suffisamment prolongé : mais l'expérience prouve que cette précipitation atteint sa limite au bout de quarante-huit heures;

2° La solubilité de la crème de tartre dans le mélange

éthéro-alcoolique. De là une correction : cette solubilité peut être évaluée à 1 milligramme environ, dans les conditions décrites ci-dessus. C'est la proportion qui demeure dissoute dans 10 centimètres cubes de liqueur vineuse réunis à 20 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, à une température de 10 à 15 degrés. On en tient compte en ajoutant ce poids à celui qui résulte de l'essai alcalimétrique.

Quelques détails sont nécessaires relativement à la liqueur alcaline et à la teinture de tournesol que nous employons dans nos analyses. La liqueur alcaline normale est une dissolution aqueuse de baryte. Nous l'avons titrée avec une solution qui renfermait 2 grammes de bitartrate de potasse par litre d'eau (contenant $\frac{1}{10}$ d'alcool); 10 centimètres cubes de cette solution de bitartrate doivent exiger environ 100 divisions d'eau de baryte pour être neutralisés. Dans ces conditions, une division d'eau de baryte équivaut à un cinquième de milligramme de bitartrate de potasse, ce qui est la limite de sensibilité que l'on ne peut guère dépasser.

Décrivons maintenant avec quelles précautions nous préparons la teinture de tournesol employée pour constater la saturation (passage du rouge au bleu). On prépare cette teinture de la manière suivante : on dissout du tournesol dans l'eau, de façon à obtenir une solution concentrée; on filtre; on ajoute de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que le mélange ait pris une réaction franchement acide; on fait bouillir le tout pendant quelques instants, afin de chasser l'acide carbonique que la liqueur peut renfermer. Dans la liqueur tiède, on verse de l'eau de baryte, jusqu'à ce que la liqueur bleuisse franchement. On fait passer quelques bulles d'acide carbonique; on fait bouillir de nouveau; on filtre et on ajoute à la liqueur le dixième de son volume d'alcool. On obtient ainsi une liqueur très-convenable et susceptible de conservation.

Dans chaque essai, on ajoute un demi-centimètre cube de cette liqueur. On détermine d'ailleurs à l'avance la valeur alcaline de cette dissolution de tournesol, en ajoutant dans trois essais spéciaux 1, 2, 3 centimètres cubes de la solution de tournesol normale avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique au millième, que l'on titre au moyen de la même eau de baryte. On connaît ainsi la correction, légère ou négligeable, qu'il faut apporter aux essais de crème de tartre.

Le premier essai que nous venons de décrire sera exécuté simultanément sur deux échantillons du même vin. Il doit être regardé comme fournissant un renseignement plutôt qu'un dosage, toutes les fois qu'il ne s'accorde pas avec le deuxième essai que nous allons décrire.

Deuxième essai (principal). — On l'exécute exactement de même que le précédent, avec cette seule différence que l'on ajoute au vin une petite quantité de potasse, de façon à établir une juste proportion entre la potasse et l'acide tartrique, c'est-à-dire de façon à précipiter complétement celui-ci sous forme de bitartrate de potasse.

Voici la règle que nous suivons : on prend 5 centimètres cubes du vin essayé, et on les sature par la potasse employée en léger excès; on mêle cette liqueur neutralisée avec 20 centimètres cubes du même vin, et on partage le tout en deux parties égales, destinées à deux essais simultanés. On ajoute à chaque moitié 25 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique; puis on continue et on termine les opérations d'analyse comme précédemment.

Il est bien entendu que l'on rapportera plus tard les résultats calculés à $12^{cc},5$ de vin, et non à 10.

Nous avons également obtenu de bons résultats en ajoutant la potasse sous forme d'acétate, au lieu d'alcali libre, ce qui exige moins de précautions.

Toutes les fois que la potasse se trouve déjà dans le vin en excès suffisant relativement à l'acide tartrique, l'essai

préliminaire concorde sensiblement avec l'essai principal. Ces deux essais doivent être faits en même temps, et chacun exécuté par deux échantillons à la fois. En cas de divergence, l'essai principal est le seul qui fournisse exactement le poids de l'acide tartrique.

Le poids de l'acide tartrique se calcule aisément d'après celui du bitartrate trouvé, conformément à la proportion

$$C^8H^5KO^{12} = 188 : C^8H^6O^{12} = 150.$$

Expliquons maintenant les faits et les principes qui nous ont guidés dans la détermination de la proportion de potasse qu'il convient d'ajouter au vin pour doser exactement l'acide tartrique.

Trois cas peuvent se présenter dans l'analyse d'un vin, selon les rapports qui existent entre la potasse et l'acide tartrique :

1° L'acide tartrique et la potasse sont contenus dans le vin suivant les mêmes proportions équivalentes que dans le bitartrate de potasse.

Dans ce cas, l'essai préliminaire conduit à des résultats peu exacts. Pour expliquer cette inexactitude, il suffit de se rappeler que le vin renferme d'autres acides que l'acide tartrique, et que le poids total de ces acides est souvent triple ou quadruple de celui de l'acide tartrique. En raison de cette circonstance, il s'établit un partage de la potasse entre l'acide tartrique et les autres acides. Aussi, malgré l'insolubilité du bitartrate dans un mélange éthéro-alcoolique, ce sel ne se forme pas, du moins en totalité, conformément aux prévisions qui seraient fondées uniquement sur les rapports équivalents de l'acide tartrique et de la potasse.

Pour établir ce fait par l'expérience, il suffit d'ajouter 1 centimètre cube d'une solution de crème de tartre alcoolisée (3 grammes par litre) avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide malique, dont le titre acide soit décuple de

celui de la crème de tartre : le titre acide du bitartrate précipitable par le mélange éthéro-alcoolique tombe aussitôt de 25 à 11;

Avec une solution citrique dont le titre acide est six fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre du précipité tombe de 25 à 17;

Avec une solution d'acide acétique dont le titre acide est sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité tombe de 25 à 17; etc.

La différence a été plus considérable encore avec une solution d'acide succinique dont le titre acide était sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité étant tombé de 25 à 2.

Ce sont là de nouveaux faits qu'il convient d'ajouter aux circonstances connues dans lesquelles les lois de Berthollet, relatives à la formation du composé le plus insoluble dans les conditions de l'expérience, sont mises en défaut, par suite du partage des bases entre les acides et de la formation partielle de composés plus solubles.

Il résulte de ces faits que, dans le cas où le rapport entre la potasse et l'acide tartrique contenus dans un vin est le même que dans le bitartrate

$$(C^8H^6O^{12} = 150; \quad KO = 49),$$

c'est-à-dire le poids de la potasse étant environ le tiers de celui de l'acide tartrique, le mélange éthéro-alcoolique ne précipitera qu'une partie de l'acide tartrique.

Au contraire, l'essai principal fournit des résultats exacts dans cette circonstance. En effet, les expériences synthétiques que nous exposerons plus loin (p. 198, 205, 206) prouvent que, dans des mélanges artificiels formés par les mêmes acides que le vin, on peut rétablir l'équilibre et déterminer la précipitation totale de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, en ajoutant au mélange une certaine quantité de potasse. En général, dans un liquide où le poids

de l'acide tartrique n'atteint pas la moitié du poids total des acides réunis que ce liquide renferme, il suffit que la quantité totale de potasse soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis. On réussit même avec des proportions de potasse inférieures à cette quantité. Il faudra donc, pour opérer les dosages, ajouter au vin une quantité de potasse qui, réunie à la potasse contenue naturellement dans le vin, atteigne la proportion précédente.

2° L'acide tartrique est en excès sur les proportions du bitartrate de potasse (c'est-à-dire le poids de la potasse est inférieure au tiers du poids de l'acide tartrique).

Dans cette circonstance, il est évident que la précipitation totale de cet acide sera impossible sans addition de potasse. Mais elle devient possible, dans des liqueurs comparables au vin, en ajoutant de la potasse en proportion telle, que la quantité totale de potasse contenue dans la liqueur, après l'addition, soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis.

Cette proportion suffit toujours pour le vin; car, dans les cas extrêmes que nous avons observés, l'acide tartrique n'a jamais excédé le tiers des acides réunis; en général, il demeure notablement au-dessous de cette quantité.

3° La potasse est en excès par rapport à la proportion convenable pour former du bitartrate (c'est-à-dire le poids de la potasse excède le tiers du poids de l'acide tartrique).

Si l'excès est faible, on retombe dans le premier cas;

S'il est notable, la précipitation totale est toujours possible, même avant que l'on soit arrivé à la proportion qui saturerait la moitié de tous les acides réunis.

Cependant si la potasse dépassait la proportion qui sature la moitié de tous les acides réunis, il pourrait arriver de nouveau que la précipitation cessât d'être totale, une portion de l'acide tartrique demeurant à l'état de tartrate neutre. Dans ce cas, on peut rétablir l'équilibre par une addition convenable d'acide acétique. Mais nous ne pen-

celui de la crème de tartre : le titre acide du bitartrate précipitable par le mélange éthéro-alcoolique tombe aussitôt de 25 à 11;

Avec une solution citrique dont le titre acide est six fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre du précipité tombe de 25 à 17;

Avec une solution d'acide acétique dont le titre acide est sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité tombe de 25 à 17; etc.

La différence a été plus considérable encore avec une solution d'acide succinique dont le titre acide était sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité étant tombé de 25 à 2.

Ce sont là de nouveaux faits qu'il convient d'ajouter aux circonstances connues dans lesquelles les lois de Berthollet, relatives à la formation du composé le plus insoluble dans les conditions de l'expérience, sont mises en défaut, par suite du partage des bases entre les acides et de la formation partielle de composés plus solubles.

Il résulte de ces faits que, dans le cas où le rapport entre la potasse et l'acide tartrique contenus dans un vin est le même que dans le bitartrate

$$(C^8H^6O^{12} = 150; \quad KO = 49),$$

c'est-à-dire le poids de la potasse étant environ le tiers de celui de l'acide tartrique, le mélange éthéro-alcoolique ne précipitera qu'une partie de l'acide tartrique.

Au contraire, l'essai principal fournit des résultats exacts dans cette circonstance. En effet, les expériences synthétiques que nous exposerons plus loin (p. 198, 205, 206) prouvent que, dans des mélanges artificiels formés par les mêmes acides que le vin, on peut rétablir l'équilibre et déterminer la précipitation totale de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, en ajoutant au mélange une certaine quantité de potasse. En général, dans un liquide où le poids

de l'acide tartrique n'atteint pas la moitié du poids total des acides réunis que ce liquide renferme, il suffit que la quantité totale de potasse soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis. On réussit même avec des proportions de potasse inférieures à cette quantité. Il faudra donc, pour opérer les dosages, ajouter au vin une quantité de potasse qui, réunie à la potasse contenue naturellement dans le vin, atteigne la proportion précédente.

2° L'acide tartrique est en excès sur les proportions du bitartrate de potasse (c'est-à-dire le poids de la potasse est inférieure au tiers du poids de l'acide tartrique).

Dans cette circonstance, il est évident que la précipitation totale de cet acide sera impossible sans addition de potasse. Mais elle devient possible, dans des liqueurs comparables au vin, en ajoutant de la potasse en proportion telle, que la quantité totale de potasse contenue dans la liqueur, après l'addition, soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis.

Cette proportion suffit toujours pour le vin; car, dans les cas extrêmes que nous avons observés, l'acide tartrique n'a jamais excédé le tiers des acides réunis; en général, il demeure notablement au-dessous de cette quantité.

3° La potasse est en excès par rapport à la proportion convenable pour former du bitartrate (c'est-à-dire le poids de la potasse excède le tiers du poids de l'acide tartrique).

Si l'excès est faible, on retombe dans le premier cas;

S'il est notable, la précipitation totale est toujours possible, même avant que l'on soit arrivé à la proportion qui saturerait la moitié de tous les acides réunis.

Cependant si la potasse dépassait la proportion qui sature la moitié de tous les acides réunis, il pourrait arriver de nouveau que la précipitation cessât d'être totale, une portion de l'acide tartrique demeurant à l'état de tartrate neutre. Dans ce cas, on peut rétablir l'équilibre par une addition convenable d'acide acétique. Mais nous ne pen-

sons pas que cette circonstance se soit jamais présentée dans l'étude du vin, et nous ne nous en occuperons pas davantage.

Il résulte de cette discussion que, dans le vin, pour rendre certaine et complète la précipitation de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, il faut que la potasse excède notablement la proportion qui formerait du bitartrate avec la totalité de l'acide tartrique, et qu'elle soit voisine de la proportion qui saturerait la moitié des acides réunis. D'ailleurs, cette proportion n'est pas déterminée d'une manière absolue et elle peut varier dans des limites notables sans inconvénient.

C'est pourquoi, en tenant compte de la quantité de potasse que les vins renferment naturellement, laquelle est généralement capable de saturer un quart ou un sixième des acides réunis, il suffira d'ajouter aux vins une nouvelle quantité de potasse capable de saturer un cinquième environ des acides libres, pour être assuré de précipiter la totalité de l'acide tartrique sous forme de bitartrate.

Cette potasse peut être ajoutée, soit sous forme de potasse libre, comme il vient d'être dit, soit sous forme d'acétate de potasse, ce qui permet également des dosages exacts.

Le procédé que l'on vient de décrire s'applique essentiellement à des liqueurs étendues et comparables au vin. Si l'on opérait sur des liqueurs concentrées, ou sur le résidu sirupeux de l'évaporation du vin, on pourrait obtenir des résultats inexacts, en raison de la faible solubilité des bimalates alcalins dans un mélange éthéro-alcoolique. La solution aqueuse concentrée de ces sels se sépare, en effet, d'un pareil mélange sous la forme d'un sirop. De là résulterait un excès dans l'acidité du précipité.

Mais cette circonstance ne se présente ni dans l'étude des vins, ni dans celle du jus de raisin. Elle est d'ailleurs [illegible]e, comme on vient de le dire, par un changement

complet dans l'aspect du précipité : au lieu de se présenter sous la forme d'une matière blanche et cristalline, il revêt une apparence sirupeuse bien différente. On peut, même dans cette circonstance, opérer le dosage approximativement, en redissolvant ce précipité sirupeux dans 10 centimètres cubes d'eau, et mêlant le tout une seconde fois avec 20 centimètres cubes de la liqueur éthéro-alcoolique.

Terminons en indiquant le degré de précision que nous attribuons à notre procédé. Les erreurs nous paraissent ne pas dépasser $0^{gr},1$ à $0^{gr},2$ de bitartrate de potasse par litre de vin : ces chiffres reposent à la fois sur la concordance des expériences exécutées sur une même liqueur vineuse et sur les essais synthétiques que nous exposerons plus loin.

Troisième essai (séparation de la chaux). — Cet essai est relatif aux vins qui contiennent de la chaux. La proportion de cette base peut être négligée dans la plupart des cas, le tartrate de chaux se précipitant tout d'abord dans les vins ordinaires pendant la séparation spontanée du tartre, de façon que la proportion de ce sel, qui demeure définitivement dissoute dans le vin, s'élève au plus à quelques centigrammes par litre.

Cependant il existe certains vins, particulièrement en Champagne (1), dans lesquels la chaux est plus abondante. Ces vins sont produits par une vigne développée sur des terrains crayeux. Une partie de ces sels demeure en dissolution dans les vins, à la faveur de l'excès de l'acide carbonique, introduit ou maintenu artificiellement dans ces vins. Soit que l'on évapore ces vins, soit que l'on essaye d'y doser l'acide tartrique par notre procédé, on retrouve une proportion notable de tartrate de chaux dans la crème de tartre.

---

(1) M. E. Robinet nous a fourni à cet égard des échantillons et des renseignements précieux : nous le prions de vouloir bien agréer nos remercîments.

Pour se soustraire à cette cause d'erreur, on laisse l'acide carbonique se dégager du vin, et on chauffe légèrement celui-ci, après y avoir ajouté quelques gouttes d'oxalate de soude. On permet au précipité d'oxalate de chaux de se déposer pendant quarante-huit heures, on décante, puis on procède au dosage comme à l'ordinaire.

IV. Vérifications du procédé.

Nous avons vérifié le procédé qui vient d'être décrit par de nombreuses épreuves : les unes synthétiques, destinées à étudier séparément l'influence des divers principes qui peuvent exister dans les vins ; les autres analytiques, exécutées sur les vins eux-mêmes. Nous allons résumer un certain nombre de ces vérifications, sans nous astreindre pourtant à les donner toutes, ce qui nous entraînerait trop loin. Plusieurs de nos observations ne sont pas d'ailleurs uniquement applicables à l'étude du procédé : elles renferment des faits intéressants, soit pour la pratique des industries vinicoles, soit pour la théorie générale des combinaisons éthérées.

Nous partagerons les faits que nous avons observés en huit catégories, savoir :

A. Étude des mélanges artificiels formés avec la crème de tartre, l'acide tartrique, etc.

B. Mélanges artificiels renfermant de l'acide éthyltartrique.

C. Mélanges artificiels renfermant un grand nombre des principes naturels du vin.

D. Mélanges formés avec les vins naturels et les liqueurs artificielles renfermant du bitartrate de potasse, etc.

E. Mélange de deux vins naturels.

F. Contrôles tirés des solubilités.

G. Recherches sur l'évaporation des solutions d'acide éthyltartrique.

H. Évaporation des vins.

A. Mélanges artificiels formés avec le bitartrate de potasse, l'acide tartrique, etc.

1. *Solution de crème de tartre alcoolisée.* 1 litre = $2^{gr},80$.

10 centimètres cubes titrent 52 divisions de notre eau de baryte normale.

Influence de la proportion du mélange éthéro-alcoolique.

A 10 centimètres cubes de la solution précédente, on ajoute 10 centimètres cubes d'un mélange d'éther et d'alcool à volumes égaux. Le précipité, recueilli au bout de deux jours, titre 52.

Même solution. On ajoute 20 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Titre 51.

Même solution. On ajoute 50 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Le précipité titre 50.

Même solution. On ajoute 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Le précipité titre 47.

Ces chiffres fixent la solubilité du bitartrate dans le mélange éthéro-alcoolique à 1 milligramme par 20 centimètres cubes. Ils ont été contrôlés à plusieurs reprises. Ce nombre se rapporte à une température comprise entre 10 et 15 degrés.

2. *Solution d'acide tartrique.* 1 litre = $4^{gr},5$.

10 centimètres cubes titrent 210 divisions de notre eau de baryte.

On mêle 10 centimètres cubes de la solution tartrique avec 10 centimètres cubes de la même solution, préalablement saturés très-exactement par la potasse, et on ajoute aussitôt 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

Le précipité titre.........	203
Bitartrate dissous.........	5
	208 au lieu de 210.

Ce genre de dosage est très-délicat, parce qu'il faut me-

surer très-exactement les deux volumes et saturer avec beaucoup de précision l'un d'eux par la potasse. Nous avons vérifié à plusieurs reprises son exactitude.

3. Solution de crème de tartre, avec addition simultanée d'une petite quantité d'acide malique et d'acétate de potasse. — Le dosage n'est pas altéré.

4. La même, avec addition simultanée d'une petite quantité d'acide acétique et d'acétate de potasse. — Dosage non altéré.

Cette addition rend plus faciles les dosages de l'acide tartrique, dans les liqueurs acides dont on a saturé la moitié par la potasse. On y reviendra un peu plus loin.

5. On prend une liqueur renfermant :

Acide tartrique...........	0,020
Acide malique...........	0,132

On titre par le procédé : le bitartrate trouvé équivaut à 0,021 d'acide tartrique.

6. On trouvera plus loin (p. 205 et 206) les essais faits sur plusieurs mélanges artificiels renfermant à la fois tous les acides connus du vin.

7. Dans une solution de tartrate neutre de potasse au centième, on ajoute une trace d'acide acétique : le mélange éthéro-alcoolique détermine un précipité sensible (après quarante-huit heures).

8. On prend 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate de potasse au cinquantième, 10 centimètres cubes d'une solution étendue d'acide tartrique. On mélange et on ajoute 100 centimètres cubes du liquide éthéro-alcoolique. On obtient un précipité et une liqueur.

Titre acide de la liqueur....	118 divisions.
Titre acide du précipité....	102 »

Il faut ajouter au précipité et retrancher de la liqueur le titre correspondant à la solubilité du bitartrate, soit 5 di-

visions. On trouve ainsi :

Liqueur..............	113
Précipité	107

Si l'acide tartrique s'était changé entièrement en bitartrate, les deux titres devraient être égaux. On voit que le partage est réalisé presque exactement. Une légère addition d'acide acétique le rend plus complet, comme nous l'avons observé directement, et comme il résulte de l'expérience suivante, faite dans des conditions réciproques.

9. Solution de tartrate neutre de potasse au centième. On prend 10 centimètres cubes de cette solution; on les mêle avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide acétique au cinquantième. On ajoute 20 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

Le précipité équivaut à....	$0^{gr},0815$	bitartrate de potasse.
Bitartrate dissous dans 20^{cc}..	$0^{gr},0010$	
Total trouvé..	$0^{gr},0825$	
Calculé......	$0^{gr},0828$	

On voit par ces exemples quels résultats fournit le procédé appliqué à des solutions simples d'acide tartrique, de tartrate neutre et de bitartrate de potasse.

B. *Mélanges renfermant de l'acide éthyltartrique.*

1. On a pris une liqueur renfermant :

Eau...............	90,9
Alcool............	8,1
Acide tartrique.....	1,0
	100,0

Cette liqueur est analogue au vin, en tant que rapports entre l'eau, l'acide total et l'alcool. Elle ne renferme pas d'acide éthyltartrique, au moment où elle vient d'être préparée; mais cet acide s'y formera, sous l'influence du temps ou de la chaleur.

10 centimètres cubes de la liqueur récemment préparée

titrent 78 divisions. L'acide tartrique se titre exactement dans cette liqueur en suivant notre procédé, c'est-à-dire en saturant très-exactement 10 centimètres cubes par la potasse libre, en mélangeant cette liqueur avec 10 centimètres cubes du liquide primitif, puis en ajoutant le mélange éthéro-alcoolique. Il se titre également en ajoutant de l'acétate de potasse et un peu d'acide acétique : on trouve ainsi 76 au lieu de 78.

Pour étudier l'influence de l'acide éthyltartrique, on détermine la formation de ce composé, en chauffant une partie de la liqueur, dans un tube scellé, à 135 degrés, pendant quarante-quatre heures : le titre acide tombe alors à 65, et cet abaissement de titre ne varie pas, à la suite d'un échauffement plus prolongé. Il représente donc la limite de l'éthérification, dans un mélange tel que le précédent.

Il résulte de ces chiffres que 13 parties d'acide sur 78, c'est-à-dire 16 pour 100 de l'acide primitif, ont été neutralisées par l'effet de l'éthérification. Or cette neutralisation répond, d'après nos expériences, à la formation à peu près exclusive de l'acide éthyltartrique (1) : dans cet acide, la capacité de saturation de l'acide tartrique n'a pas disparu entièrement, mais elle est réduite à moitié. D'où il résulte que 32 pour 100, c'est-à-dire un tiers de l'acide tartrique primitif, se trouvent transformés en acide éthyltartrique dans la liqueur.

100 grammes de la liqueur renferment donc maintenant :

Acide tartrique libre.............	0,68
Acide tartrique combiné à l'alcool (2).	0,32
	1,00

(1) L'expérience prouve que, dans un mélange tel que celui dont il s'agit, l'éther tartrique ne dépasse pas le dixième du poids de l'acide [illegible]tique. On s'en assure en agitant la liqueur avec de l'éther, après [illegible] saturation.

(2) [illegible] réel de cet acide combiné, en le supposant tout entier à l'état [illegible]tique, est égal à 0,37, puisque la combinaison transforme [illegible] en 178.

On dose dans cette liqueur le bitartrate par le procédé (*voir* plus haut); on trouve, au lieu du titre primitif 78 :

Précipité...............	50
Bitartrate dissous........	2
	52

Le calcul indique 65 — 13, c'est-à-dire 52, ou plus exactement 53, en tenant compte de l'éther neutre.

2. Même dosage, en employant l'acétate de potasse et l'acide acétique. — On trouve 54.

Ces essais prouvent que l'acide éthyltartrique n'est pas décomposé sensiblement, dans les conditions et dans les limites d'exactitude du dosage, c'est-à-dire lorsque l'on opère sur des liqueurs aussi étendues que le vin.

3. Pour nous rendre un compte plus complet des effets qui peuvent résulter de la présence de l'acide tartrique éthérifié, nous avons étudié des liqueurs plus concentrées. Les résultats obtenus par ces nouveaux essais s'accordent parfaitement avec le sens général des phénomènes; ils fournissent même une méthode pour doser séparément l'éther tartrique, l'acide éthyltartrique et l'acide tartrique, genre d'analyse qui ne paraît pas susceptible d'être exécuté autrement, dans l'état actuel de nos connaissances.

Voici les faits :

On a mélangé :

Eau...................	60,2
Alcool.................	28,0
Acide tartrique.........	11,8
	100,0

2 centimètres cubes du mélange titrent directement 190 divisions d'eau de baryte (titre acide, obtenu sans aucune précipitation).

D'autre part, le bitartrate contenu dans 4 centimètres cubes du même mélange, dosé par le procédé (*voir* p. 200), titre 189 divisions, résultat concordant avec le précédent, malgré la diversité des méthodes.

Pour déterminer l'éthérification, on a chauffé cette liqueur à 135 degrés, jusqu'à ce que le titre acide cessât de diminuer : ce qui a exigé quarante-quatre heures et abaissé le titre acide à 128 divisions.

Sur 100 parties d'acide tartrique primitif, 32,5 d'acide tartrique ont donc été neutralisés.

Il est ici nécessaire d'examiner la nature des composés éthérés qui prennent naissance.

Si l'acide tartrique s'était changé complétement en éther neutre, la proportion d'acide tartrique libre qui subsisterait, sur 100 parties, serait égale à

$$100 - 32,5 = 67,5 \text{ parties.}$$

Mais s'il s'était changé entièrement en acide éthyltartrique, ce dernier représenterait 32,5 du titre acide subsistant, et l'acide tartrique réel qui subsisterait serait égal à

$$100 - 2.32,5 = 100 - 65 = 35 \text{ seulement.}$$

En réalité, les deux composés se forment en même temps, comme nous l'avons vérifié en agitant avec de l'éther ordinaire ce mélange, après l'avoir exactement neutralisé par la baryte. Nous n'avons pas réussi à déterminer par des essais directs la proportion relative des deux composés éthérés; mais nous avons reconnu que l'acide éthyltartrique l'emporte de beaucoup sur l'éther tartrique, dans une liqueur comparable à la précédente.

Ce résultat est confirmé par un dosage d'acide tartrique, opéré suivant notre procédé. En effet, le titre correspondant au bitartrate a été trouvé égal à 82 divisions.

Ainsi l'acide tartrique libre, sur 128 divisions en représente 82. Donc l'acide éthyltartrique réel équivaut à $128 - 82 = 46$.

Cet acide répond à une saturation égale de l'acide primitif, c'est-à-dire à 46 divisions sur le nombre qui a réellement disparu. Or ce dernier nombre est la différence entre le titre primitif 190, et le titre trouvé après

éthérification : 128. Ainsi 190 — 128 = 62 représente le titre acide disparu, par suite de la formation des deux éthers, l'un neutre, l'autre acide. Mais on vient de voir que dans l'éther acide, 46 de l'acide tartrique primitif sont neutralisées. Donc la différence entre 62 et 46, c'est-à-dire 62 — 46 = 16, correspond à l'acide neutralisé complétement dans l'éther tartrique.

Ainsi, sur 190 parties d'acide tartrique, dans la liqueur précédente, 16 parties se trouvent changées en éther tartrique neutre et 92 parties en acide éthyltartrique; tandis que 82 parties conservent leur état de combinaison primitif. Ces chiffres représentent d'ailleurs l'équilibre final d'éthérification, en raison des conditions de l'expérience.

D'après ces chiffres, la composition de la liqueur est donc en définitive la suivante :

Acide tartrique demeuré libre..................	5,1
Acide tartrique sous forme d'acide éthyltartrique..	5,7
Acide tartrique sous forme d'éther tartrique.......	1,0
Acide tartrique primitif.......................	11,8

4. Ces résultats sont encore confirmés par les essais suivants, lesquels diffèrent des précédents par une addition finale d'acide acétique et d'acétate de potasse, laquelle permet de prendre un peu moins de précautions dans la saturation de la moitié de la liqueur par la potasse :

2 centimètres cubes de la liqueur primitive du n° 3 sont saturés par de la potasse très-exactement; on y ajoute aussitôt 2 centimètres cubes de la même liqueur, 1 centimètre cube d'une solution d'acide acétique au dixième, et 2 centimètres cubes d'une solution d'acétate de potasse au dixième. Le titre du bitartrate trouvé par notre procédé est égal à 188 divisions. (Le n° 3 titrait directement 190 divisions.)

La même liqueur, après éthérification (*voir* plus haut), a été titrée de même, c'est-à-dire en ajoutant à la fin de

l'acide acétique et de l'acétate de potasse. On a trouvé ainsi pour le titre du bitartrate : 80 divisions, chiffre qui concorde suffisamment avec le nombre 82 obtenu dans l'essai correspondant du n° 3.

On peut conclure de ces faits que l'acide tartrique éthérifié n'est pas décomposé sensiblement dans les conditions de nos expériences, lesquelles s'appliquent d'ailleurs principalement à des liqueurs étendues comparables à celles des n[os] 1 et 2. Nous montrerons ailleurs par des expériences directes (p. 212) que la décomposition de cet acide éthérifié par l'eau est à peine commencée, au bout d'une heure de contact, à 100 degrés. C'est une nouvelle confirmation des résultats ci-dessus.

Mais il en serait tout autrement, si l'on essayait de doser le bitartrate par évaporation, en opérant sur les liqueurs analogues à la précédente, ou bien sur les vins eux-mêmes. En effet, dans les conditions d'évaporation et d'action prolongée de l'eau, la décomposition de l'acide tartrique éthérifié peut devenir très-notable, comme on le prouvera (p. 213).

5. On trouvera plus loin des dosages exécutés avec des liqueurs encore plus complexes que les précédentes, et renfermant à la fois de l'acide tartrique, de l'acide éthyltartrique, de l'acide succinique, de l'acide malique et de l'acide phosphorique (*voir* p. 205 et 206).

C. *Mélanges artificiels renfermant un grand nombre des principes naturels du vin.*

1. Le 13 janvier 1863 on a pesé :

Alcool absolu	500	grammes.
Acide tartrique	53	»
Tartrate neutre de potasse	10	»
Acide succinique	8	»
Phosphate de soude cristallisé	10	»
Glycérine	50	»

Le tout a été dissous dans l'eau, en proportion telle, que le volume total de la liqueur était égal à $5^{lit},350$ à la température de 8 degrés. Bientôt le bitartrate a commencé à se former dans la liqueur : au bout de trois jours, il s'était séparé 7 grammes de bitartrate. On a décanté la liqueur claire dans des flacons où elle n'a plus donné qu'un précipité insensible.

La composition était alors la suivante :

Sur 1 litre :

Acide tartrique libre..................	9,2
Acide succinique......................	1,5
Tartrate de potasse neutre............	1,1
Phosphate de soude cristallisé..........	1,85
Glycérine..........................	9,2
Alcool............................	111,1

Le bitartrate susceptible de se former dans une pareille liqueur, si toute la potasse pouvait être séparée sous cette forme, serait égal à $1^{gr},85$.

Le dosage opéré par notre procédé indique $1^{gr},80$.

2. On a conservé cette liqueur pendant vingt mois : le 5 août 1864, on a procédé à un nouvel examen.

Le titre acide primitif, évalué entièrement comme acide tartrique, était égal à $11^{gr},1$. Au bout de vingt mois, il est trouvé égal à $10^{gr},1$.

D'où il suit que ce titre a diminué de 1 dixième, par suite de la formation des acides éthérés. Le poids de ceux-ci répond donc à 2 grammes environ des acides primitifs; et le poids de la partie de ces derniers qui subsistent maintenant dans leur état primitif est égal à $9^{gr},1$.

Supposons la répartition de l'alcool proportionnelle entre les acides donnés, ce qui peut être admis sans erreur notable, d'autant plus que l'acide tartrique est ici l'acide principal : en effet, il représentait au début $9^{gr},9$ (en y comprenant l'acide neutralisé par la potasse). On trouve

ainsi que, dans l'état présent des liqueurs, l'acide tartrique éthérifié représente 1gr,8 environ, et l'acide tartrique non éthérifié 8gr,1.

On applique le procédé. Le bitartrate trouvé par expérience répond à 7gr,8 d'acide tartrique, résultat conforme au calcul précédent.

3. Même liqueur du n° 2, c'est-à-dire renfermant de l'acide éthyltartrique, lentement formé à la température ordinaire.

On prend 10 centimètres cubes de cette liqueur, on y ajoute 2 centimètres cubes d'une solution d'acide malique au quinzième, et 2 centimètres cubes d'une solution succinique au vingt-deuxième. On obtient ainsi 14 centimètres cubes, renfermant :

Acide tartrique libre et salin........	0gr,081
Acide tartrique éthérifié...........	0gr,018
Acide succinique..................	0gr,107
Acide malique....................	0gr,132
Phosphate de soude cristallisé.......	0gr,019

On prend la moitié de ce mélange, on la neutralise exactement par la potasse, on y ajoute d'abord l'autre moitié, puis 60 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. On titre, après quarante-huit heures.

Premier essai.	Acide tartrique trouvé........	0,0822
Deuxième essai.	Acide tartrique trouvé........	0,0792
	Moyenne........	0,0807

Il y a donc concordance entre le calcul et l'expérience, ce qui prouve que la décomposition de l'acide éthérifié n'intervient pas dans le dosage.

D. *Mélanges formés avec les vins naturels et les liqueurs artificielles.*

1. Vin de Formichon 1861. Mélangé à volumes égaux

avec une solution de bitartrate de potasse :

Titre du vin (bitartrate précipité directement)...	49	divisions.
Titre de la solution artificielle de bitartrate.....	50	»
	99	»

On mêle 10 centimètres cubes de ce vin avec 10 centimètres cubes de la solution, on ajoute 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique, etc.; on trouve :

Titre du précipité..................	92
Bitartrate dissous (calculé)..........	5
	97

Un grand nombre d'essais analogues ont été exécutés. Pour réussir, sans addition de potasse, il faut que le vin contienne un excès notable de cet alcali, relativement à l'acide tartrique qu'il renferme.

2. Nous croyons inutile de donner ici les détails relatifs à divers essais exécutés en ajoutant au vin de Formichon et au vin de Bordeaux de petites quantités, soit d'acide tartrique, soit de tartrate de potasse, ces quantités étant connues à l'avance. — On a trouvé les résultats tels que ceux que l'on pouvait prévoir.

3. Vin de Formichon 1861.

Titre total du bitartrate de ce vin........... 49

On sature 10 centimètres cubes de ce vin par la potasse, on ajoute 10 centimètres cubes du même vin, puis 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

Titre du bitartrate précipité........	92
Bitartrate dissous................	5
Trouvé........	97
Calculé........	98

Dans cette expérience, la potasse a été employée en proportion notablement plus grande que celle qui aurait saturé la moitié des acides du vin, puisque celui-ci contenait déjà

une certaine quantité de potasse ($0^{gr},76$ par litre, équivalant au sixième des acides du vin). Nous la donnons pour montrer que la potasse ajoutée peut varier dans des proportions sensibles, sans grave inconvénient pour les dosages; car la proportion que nous prescrivons d'ajouter (p. 190) est beaucoup plus faible. Il est bon cependant de ne pas s'écarter de nos prescriptions.

4. Indiquons encore plusieurs essais que nous avons exécutés avec diverses espèces de cidre. La proportion de bitartrate, ou, pour mieux dire, la réaction acide du précipité éthéro-alcoolique, a été tantôt nulle, tantôt équivalente à 1 ou 2 divisions d'eau de baryte au maximum. Ces essais s'accordent avec l'absence bien connue de l'acide tartrique dans le cidre. Comme ce liquide renferme d'ailleurs de l'acide malique, de l'acide citrique, de l'acide succinique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique, etc., c'est-à-dire les acides du vin, sauf l'acide tartrique, les résultats négatifs qui précèdent constituent un nouveau contrôle.

E. *Mélanges formés avec plusieurs vins différents.*

1.	Formichon 1862.	Bitartrate......	24	divisions.
	Bordeaux ordinaire.	»	26	»
			50	»
	Mélange des deux vins à volumes égaux : trouvé......................		48	»
2.	Formichon 1862..................		24	»
	Midi ordinaire..................		24	»
			48	»
	Mélange : trouvé..................		50	»
3.	Midi ordinaire..................		24	»
	Bordeaux ordinaire................		26	»
			50	»
	Mélange : trouvé..................		50	»

On a fait un certain nombre de vérifications de ce genre.

Elles ne réussissent que si les deux vins essayés renferment tous deux un excès de potasse relativement à l'acide tartrique, ce qui est le cas le plus ordinaire.

F. *Contrôles tirés des solubilités.*

Dans aucune expérience nous n'avons trouvé une proportion d'acide tartrique supérieure à celle qui répond à la solubilité du bitartrate de potasse, dans l'eau alcoolisée à la température des expériences. Comme les vins examinés renferment presque tous un excès de potasse, relativement à celle qui est nécessaire pour former du bitartrate avec l'acide tartrique, ce fait constitue un contrôle fort important.

Ce contrôle est rendu plus caractérisé, si l'on remarque que les moûts et les vins récents contiennent des proportions d'acide tartrique qui sont en relation directe avec la solubilité du bitartrate, à la température du moût ou du vin, ou plus exactement avec cette solubilité à la température la plus basse que le liquide ait acquise pendant le cours de sa conservation. En un mot, dans un vin récent, où la potasse domine, et qui n'a pas subi l'action de sels calcaires, soit naturels, soit ajoutés à dessein (sulfate de chaux), on peut calculer à peu près la proportion du bitartrate, et par conséquent, dans la plupart des cas, calculer celle de l'acide tartrique, en admettant que l'on a affaire à une solution saturée de crème de tartre, dans l'eau alcoolisée, à la température du vin.

Pour mettre en évidence cette corrélation, nous allons reproduire une Table de solubilité donnée récemment par M. Chancel (*Comptes rendus*, t. LX, p. 409, 1865). D'après ce savant, 1000 parties d'un liquide formé de 10,5 alcool et 89,5 eau dissolvent :

A	0°	1,4	bitartrate de potasse.
	5	1,7	»
	10	2,1	»

A 15°	2,5	bitartrate de potasse.
20	3,0	»
25	3,7	»
30	4,6	»
35	5,7	»
40	7,0	»

D'après nos observations sur le même sujet, ces nombres paraissent voisins des nombres réels, quoiqu'un peu faibles en général.

Voici divers faits à l'appui des assertions précédentes.

1. Jus du raisin noir de Givry, après quinze jours de fermentation en cuve (1863).

Un litre contient :

Alcool.......	92 centimètres cubes.
Bitartrate.....	$5^{gr},6$

Ce dernier nombre répond en effet à la température de la fermentation (35 à 40 degrés).

2. Jus du raisin de Formichon, après six jours de fermentation.

Un litre contient :

Alcool.......	90 centimètres cubes.
Bitartrate.....	$6^{gr},6$

3. Jus du raisin de Montmelas, après six jours de fermentation.

Un litre contient :

Alcool........	95 centimètres cubes.
Bitartrate......	$4^{gr},9$

4. Au bout de quelques mois de conservation, le vin s'étant refroidi, le bitartrate se précipite peu à peu. Sa proportion, dans les vins analogues aux précédents, tombe alors à un chiffre voisin de 3 grammes par litre.

Le vin de Formichon, par exemple, au bout de deux , ne renfermait plus que $3^{gr},1$;

Le vin de Montmelas, au bout de quatre mois, 3gr,1.

5. Au bout d'une année, dans les vins de nos climats, le bitartrate se trouve compris en général entre 3 et 2 grammes par litre.

Tel est : Formichon 1862, analysé en 1863 :

Alcool.......	110 centimètres cubes.
Bitartrate....	2gr,9

6. Des chiffres un peu plus faibles, tels que les suivants, répondent à une richesse alcoolique plus considérable.

Savigny (pinot rouge) 1862 :

Alcool.......	122 centimètres cubes.
Bitartrate....	1gr,6

Savigny (pinot blanc) 1862 :

Alcool.......	137 centimètres cubes.
Bitartrate....	1gr,6

Nous pourrions citer un grand nombre de chiffres analogues.

7. Au bout de quelques années, le bitartrate et l'acide tartrique peuvent diminuer encore, sous l'influence de causes étrangères à la solubilité de ce sel dans l'eau alcoolisée, telles que :

La formation de l'acide éthyltartrique;

La précipitation d'une laque formée par le bitartrate et les matières colorantes oxydées, conformément à des observations sur lesquelles l'un de nous a déjà donné quelques détails;

Les fermentations spéciales de l'acide tartrique, etc.

On y reviendra.

Donnons encore un fait relatif à la solubilité.

8. Vin de Savigny gelé 1861 :

Alcool.......	120 centimètres cubes.
Bitartrate....	0gr,92

On voit que la congélation a eu pour effet de diminuer notablement la solubilité du bitartrate, résultat conforme aux prévisions normales.

G. *Recherches sur l'évaporation des solutions d'acide éthyltartrique.*

Avant d'aborder les contrôles tirés du poids de la crème de tartre qui se sépare pendant l'évaporation du vin, il est nécessaire d'exposer les résultats que nous avons obtenus en évaporant les solutions d'acide éthyltartrique. Ces résultats établissent en effet l'existence de deux influences opposées, dont l'une tend à augmenter la proportion finale de l'acide tartrique, tandis que l'autre tend à la diminuer. Ces deux influences entrent d'ailleurs en jeu dans les dosages de la crème de tartre du vin par évaporation. Voici les faits.

Commençons par des liqueurs riches en alcool, pour bien montrer le sens des phénomènes.

1. On a pris la liqueur suivante déjà citée :

Acide tartrique	11,8
Alcool	28,0
Eau	60,2

2 centimètres cubes titrent 190 divisions.

On l'a chauffée à 135 degrés pendant quarante-quatre heures. Au bout de ce temps, elle titrait 128 divisions et elle renfermait :

Acide tartrique libre	5,1
Acide tartrique sous forme d'acide éthyltartrique	5,7
Acide tartrique sous forme d'éther tartrique	1,0

2 centimètres cubes ont été mélangés avec 18 centimètres cubes d'eau, et on a chauffé le tout à 100 degrés pendant une heure dans un tube scellé. Le titre acide s'est élevé à 131. La décomposition était donc à peine commencée, malgré la grande quantité d'eau employée.

Au bout de trente-deux heures de chauffe à 100 degrés, dans un tube scellé, le titre acide du même mélange s'est élevé à 160 divisions. La décomposition n'avait donc atteint à ce moment que les trois cinquièmes de sa valeur totale.

Dans ces conditions, la décomposition ne peut jamais devenir complète, puisque l'alcool n'est pas éliminé. En tenant compte de la composition du mélange, et d'après les lois de l'équilibre d'éthérification, on trouve que le titre acide final doit être de 180 divisions. Pour revenir à 190, c'est-à-dire pour transformer complétement l'acide éthyltartrique en acide tartrique, il faudrait éliminer complétement l'alcool.

Ces faits montrent quel est le degré de la stabilité de l'acide éthyltartrique en présence d'un excès d'eau, lorsqu'on procède sans éliminer l'alcool contenu dans les liqueurs. L'action de l'eau est mise ainsi en évidence, en dehors de toute complication étrangère.

2. Indiquons maintenant l'influence de l'évaporation. 2 centimètres cubes de la liqueur ci-dessus ont été étendus de 18 centimètres cubes d'eau, et le tout chauffé au bain-marie, dans un matras ouvert à long col, de façon à permettre une évaporation partielle, mais très-lente, et qui éliminât l'alcool, de préférence à l'eau (1).

Titre acide initial, 128 divisions.

Au bout d'une heure, 128 divisions.

Au bout de cinq heures, 131 divisions.

On ajoute une nouvelle proportion d'eau.

Au bout de dix-sept heures, 150 divisions.

Ces nombres mettent en évidence la décomposition. Elle paraîtra même plus rapide que dans le cas des vases scellés, si l'on remarque qu'une partie de l'éther tartrique et de

---

(1) Ces expériences ont été faites dans des tubes et matras de verre dur, c'est-à-dire dans un verre que l'eau acidulée par des acides organiques n'attaquait pas d'une manière appréciable, dans les conditions des essais : on s'en est assuré directement.

l'acide éthyltartrique ont dû s'évaporer, comme le prouvent les expériences suivantes.

3. 2 centimètres cubes de la liqueur primitive sont étendus de 18 centimètres cubes d'eau. On évapore le tout à sec, dans un matras, au bain-marie.

Titre initial, 128.

Au bout de deux heures, le mélange titre 126.

Il y a ici une perte évidente du titre acide, par suite de l'évaporation. Elle serait plus manifeste si l'on pouvait tenir compte de la portion d'acide éthyltartrique éthérifié qui se décompose en même temps et qui accroît le titre acide de la liqueur.

4. 2 centimètres cubes de la liqueur primitive sont étendus de 18 centimètres cubes d'eau. On maintient le tout au bain-marie dans un ballon à long col, mais sans renouveler l'eau.

Titre initial, 128 divisions.

Au bout de trente-trois heures, la liqueur se trouve évaporée à sec : elle titre alors 144 divisions, titre inférieur à celui de la liqueur du n° 2, qui avait subi dix-sept heures de chauffe seulement, mais sans évaporation à sec.

5. 2 centimètres cubes de la liqueur primitive, et 18 centimètres cubes d'eau; dans un matras à long col.

Titre initial, 128.

Une heure à 100 degrés, sans évaporer à sec : 128.

Dix-sept heures à 100 degrés; le liquide étant évaporé à sec : 117.

Les nombres des expériences 3 et 5 attestent l'évaporation, non-seulement de l'éther tartrique, mais d'une partie de l'acide éthyltartrique. En effet, l'évaporation du premier composé ne change rien à l'acidité. Celle du second est la seule capable de produire un pareil résultat, puisque l'éther [illegible]ue est neutre, tandis que l'acide éthyltartrique

6. Ces résultats doivent être attribués entièrement à l'évaporation de l'acide éthyltartrique; l'acide tartrique lui-même n'y entre pour rien. Nous avons vérifié ce fait fondamental par des expériences directes.

En effet, l'acide tartrique n'est pas volatil à 100 degrés, en présence de l'eau. 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de cet acide, titrant 77, ont été évaporés à sec au bain-marie, et chauffés pendant dix-sept heures, avec addition réitérée de petites quantités d'eau, de façon à reproduire sans cesse l'évaporation. Le titre final a été 77, précisément égal au titre initial.

7. Ces faits s'appliquent également aux solutions plus étendues et comparables aux vins. En effet, les liqueurs précédentes, après dilution par les quantités d'eau indiquées, étaient déjà dans ces conditions. Mais voici deux expériences plus directes.

On prend :

Acide tartrique............	1,0
Alcool....................	8,1
Eau......................	90,9

Cette liqueur titre 78 divisions.

Pour déterminer l'éthérification, on a chauffé cette liqueur à 135 degrés, pendant vingt heures, dans un tube scellé. Elle titre alors 71 divisions : un cinquième environ de l'acide tartrique s'y trouve maintenant sous la forme d'acide éthyltartrique.

Dans le but d'étudier à 100 degrés l'influence de l'eau sur ce liquide, comparable au vin par sa dilution, 10 centimètres cubes dudit liquide ont été additionnés de 10 centimètres cubes d'eau, placés dans un matras à col long et ouvert, puis chauffés au bain-marie pendant deux heures. On opérait sur deux échantillons à la fois.

Au bout de ce temps, un échantillon renfermait encore de l'eau : il titrait 69 divisions.

L'autre échantillon était évaporé à sec : il titrait également 69 divisions.

Dans un cas comme dans l'autre, il y a donc eu évaporation partielle de l'acide éthyltartrique. Cette évaporation est d'ailleurs plus forte que les nombres ci-dessus ne l'indiquent ; car il est évident que l'action de l'eau a dû déterminer en même temps une décomposition partielle de l'acide éthérifié.

8. Liqueur renfermant un certain nombre des principes du vin (*voir* p. 205 et 206).

10 centimètres cubes renferment :

Acide tartrique libre et salin.........	0,081
Acide tartrique éthérifié............	0,018
Acide succinique libre et éthérifié....	0,015
Acide phosphorique (PO^5)..........	0,004

10 centimètres cubes titrent 82.

On étend 10 centimètres cubes de cette liqueur avec 10 centimètres cubes d'eau et on maintient le tout au bain-marie, dans une fiole, pendant deux heures. Il y a évaporation à sec. Le titre acide tombe à 75.

Ce résultat concorde avec les précédents; mais il est moins net, parce que l'on peut attribuer une partie de la différence dans le titre acide à la volatilisation partielle de l'acide succinique.

En résumé, les solutions qui renferment l'acide tartrique éthérifié éprouvent, par le fait de l'évaporation, deux actions distinctes et dont l'influence sur l'acidité des liqueurs est tout à fait opposée :

1° Une partie de l'acide éthérifié disparaît lentement sous la forme d'un composé volatil. Cette volatilisation s'opère à 100 degrés, en présence de la vapeur d'eau. Elle a pour résultat une diminution dans le titre acide total. Mais cette diminution porte tout entière sur l'acide éthé-

rifié ; elle ne change rien à l'acide tartrique proprement dit.

La volatilisation lente des acides éthérifiés est fort importante dans la question qui nous occupe. En effet, il est évident qu'elle s'opère également dans le cours de l'évaporation du vin. La connaissance de ce fait explique en grande partie les difficultés rencontrées par tous les auteurs qui ont cherché à déterminer la proportion des acides volatils du vin.

2° Une portion de l'acide éthérifié, de l'acide tartrique, par exemple, se décompose par l'action prolongée de l'eau à 100 degrés, en reproduisant de l'alcool et de l'acide tartrique.

Cet acide était entièrement neutralisé dans l'éther tartrique, il avait perdu la moitié de son acidité dans l'acide éthyltartrique. La décomposition de l'acide éthérifié a donc pour effet d'accroître à la fois l'acidité totale et la proportion de l'acide tartrique libre.

La décomposition a lieu en vase clos, en présence d'un excès d'eau.

Elle s'opère encore mieux pendant le cours de l'évaporation d'une liqueur alcoolique, telle que le vin, parce que l'alcool libre s'évapore, ce qui détruit l'équilibre d'éthérification. Toutefois, si l'évaporation est rapide, la décomposition n'a lieu que dans des limites très-faibles. Mais si l'évaporation dure plusieurs heures, comme dans le cas d'une évaporation faite au bain-marie et à une température voisine de 100 degrés, la quantité d'acide éthyltartrique décomposé, et, par conséquent, la quantité d'acide tartrique régénéré, s'accroît lentement avec la température. Cependant la décomposition demeure généralement incomplète, dans les conditions ordinaires des opérations, parce que leur durée n'est pas assez considérable.

De ces faits résulte en définitive un accroissement dans l'acidité primitive.

Précisons cette dernière indication.

L'acide tartrique éthérifié peut exister sous deux formes principales, savoir : l'éther tartrique et l'acide éthyltartrique. Or, dans une liqueur comparable au vin par sa dilution et contenant 10 pour 100 d'alcool, l'expérience prouve que l'acide éthyltartrique peut représenter (au bout de quelques années de conservation) un poids égal au quart ou au tiers de l'acide tartrique primitif; tandis que le poids de l'éther tartrique ne dépasse guère la soixantième partie du poids du même acide tartrique primitif. Observons d'ailleurs que l'acide tartrique est complétement neutralisé dans l'éther tartrique; tandis que la moitié de son acidité subsiste dans l'acide éthyltartrique.

Il suit de là que, lorsque l'éther tartrique s'évapore, l'acidité ne change pas; mais lorsqu'il se décompose, elle s'accroît de toute la proportion décomposée. Cette action ne produit d'ailleurs que des effets peu sensibles, dans une liqueur analogue au vin, puisque l'éther tartrique y est peu abondant.

L'acide éthyltartrique joue un rôle plus important, en raison de sa proportion. Son évaporation diminue l'acidité d'une quantité proportionnelle. Au contraire, sa décomposition par l'eau a pour effet d'accroître à la fois l'acidité totale et la proportion de l'acide tartrique libre.

Terminons par quelques observations exécutées sur les vins eux-mêmes et qui confirment les développements précédents.

1. *Vin de Bordeaux.* — On évapore 2 litres de ce vin, jusqu'à réduction de la liqueur au tiers du volume primitif. Le titre acide diminue de 76 à 68. Cette diminution peut être attribuée ici en partie à l'acide acétique, à l'acide succinique et aux acides analogues; mais la volatilisation des acides éthérés y concourt certainement.

2. *Vin de Saint-Emilion* (1857).— 1 litre de ce vin renferme : acide total (estimé par l'équivalent de l'acide tartrique), $6^{gr},7$.

On évapore à sec 10 centimètres cubes au bain-marie. On constate que le titre acide a diminué dans une proportion considérable. Ce titre est d'ailleurs difficile à déterminer avec précision sur une liqueur ainsi évaporée, en raison de la forte coloration brune qu'elle prend vers la fin de l'évaporation.

Ce premier fait acquis, cherchons son influence sur l'acide tartrique.

10 centimètres cubes du même vin fournissent, par notre procédé de dosage :

Bitartrate (sans addition de potasse)...	0,0170
Bitartrate (avec addition de potasse)..	0,0175

On fait bouillir le même vin pendant une heure, dans un matras à long col, sur un feu très-ménagé et en renouvelant l'eau qui s'évapore.

On trouve alors :

Bitartrate (sans addition de potasse)...	0,0212
Bitartrate (avec addition de potasse)...	0,0207

Ces chiffres prouvent que l'acide tartrique salin s'est accru pendant l'évaporation d'une manière sensible, aux dépens de l'acide éthéré, et conformément à ce qui se passe lorsqu'on opère avec une simple solution d'acide éthyltartrique dans l'eau alcoolisée.

L'évaporation à sec du même vin conduit à un nombre encore plus élevé. Mais nous ne donnerons pas ce dernier chiffre, le regardant comme peu certain, parce que le précipité éthéro-alcoolique obtenu avec une liqueur de ce genre ne présente pas l'aspect cristallin et défini de la crème de tartre. A simple vue, il est évident que ce précipité renferme en outre et en proportion notable des matières insolubles et humoïdes, différentes du bitartrate, et probablement aussi un peu de malates (*voir* plus loin, p. 224).

3. Divers autres essais sur plusieurs vins de Bordeaux et de Beaujolais, essais que nous supprimons pour ne pas trop

allonger ce Mémoire, ont confirmé les résultats précédents.

Toutes les observations que nous venons d'exposer nous paraissent d'une grande importance pour le dosage exact de l'acide tartrique dans les vins. Elles montrent combien il serait désirable de pouvoir doser non-seulement l'acide libre, mais aussi l'acide éthérifié, acide dont la proportion, dans une liqueur telle que le vin, peut s'élever au bout de quelques années jusqu'au tiers de l'acide tartrique immédiatement sensible.

Nous avons fait divers essais pour y parvenir. On peut en effet atteindre le but, lorsqu'on se borne à opérer avec une solution d'acide éthyltartrique dans l'eau pure ou alcoolisée : il suffit, pour décomposer cet acide, d'ajouter à la liqueur une quantité convenable de potasse (en proportion sensiblement équivalente à l'acide tartrique final). On maintient le tout à 100 degrés pendant une vingtaine d'heures. Le dosage s'effectue ensuite de la manière suivante : on ajoute à la liqueur une quantité d'acide acétique à peu près équivalente à la potasse employée, puis on y verse le mélange éthéro-alcoolique, avec les précautions ordinaires. Nous avons ainsi obtenu des résultats satisfaisants, en opérant avec des solutions simples d'acide éthyltartrique.

Mais nous n'avons pas cru devoir poursuivre l'étude du procédé ainsi modifié, parce qu'il ne s'applique plus aux vins. En effet, les vins, soumis à l'influence simultanée de la potasse et de la chaleur, éprouvent une altération profonde, et se chargent de matières humoïdes que le mélange éthéro-alcoolique précipite en même temps que la crème de tartre.

Il y a là un sujet de recherches nouvelles.

H. *Contrôle par évaporation des vins.*

Terminons par les contrôles tirés du poids du bitartrate formé pendant l'évaporation des vins. Les faits que nous

venons d'exposer montrent que ces contrôles ne sont pas irréprochables, puisque le poids de l'acide tartrique réel change pendant l'évaporation. Cependant ils représentent encore une certaine approximation. On jugera leur valeur plus clairement encore par les faits qui vont suivre.

Disons d'abord que le contrôle par évaporation n'offre un sens précis que s'il s'agit des vins dans lesquels la potasse se trouve en excès sensible sur les proportions convenables pour former du bitartrate. S'il y avait un excès d'acide tartrique, par exemple, ce qui arrive pour certains vins, le contrôle perdrait toute signification.

1. On a pris :

Vin de Formichon (1863), 500 centimètres cubes.

Mélange éthéro-alcoolique, 500 centimètres cubes.

Le précipité recueilli au bout de trois jours pesait..	$1^{gr},12$
Bitartrate dissous (calculé)......................	$0^{gr},025$
	$1^{gr},145$

Soit pour 1 litre............... $2^{gr},3$.

D'autre part, 1 litre du même vin a fourni par évaporation :

Bitartrate brut recueilli..........	$2^{gr},8$
Ce sel renfermait : bitartrate réel (1)...............	$2^{gr},5$
Il faut ajouter à ce poids celui du bitartrate dissous dans l'eau mère (50 centimètres cubes).........	$0^{gr},2$
	$2^{gr},7$

La différence entre $2^{gr},3$ et $2^{gr},7$ peut être regardée comme correspondante à l'acide éthyltartrique décomposé pendant l'évaporation, comme il a été démontré plus haut.

2. Vin rouge de Savigny 1860.

10 centimètres cubes, titrés par notre procédé, fournis-

(1) La différence est due aux diverses substances qui deviennent insolubles pendant l'évaporation.

sent :

Bitartrate .... $0^{gr},016$
Soit par litre .... $1^{gr},60$

D'autre part, 1 litre évaporé et réduit à 100 centimètr cubes dépose :

Crème de tartre.. .... $1^{gr},21$

laquelle contient :

Bitartrate réel	$1^{gr},17$
En ajoutant le poids du bitartrate dissous dans l'eau mère	$0^{gr},48$
On trouve	$1^{gr},65$

résultat concordant avec le dosage effectué par notre procédé.

Sur les parois des bouteilles qui renfermaient le vin précédent, se trouvait un léger dépôt de crème de tartre, soit, pour 1 litre, d'après notre analyse :

Bitartrate réel du dépôt .... $0^{gr},011$

Nous appelons l'attention sur cette circonstance.

3. Vin rouge de Bordeaux.

Bitartrate, par notre procédé, par litre :

Sans addition de potasse.... $2^{gr},30$
Avec addition de potasse.... $2^{gr},30$

1 litre évaporé et réduit à 35 centimètres cubes dépose :

Crème de tartre brute...... $2^{gr},60$

laquelle contient :

Bitartrate réel	$2^{gr},50$
En ajoutant le poids du bitartrate de l'eau mère.	$0^{gr},18$
On trouve	$2^{gr},68$

L'écart entre $2^{gr},68$ et $2^{gr},30$ est du même ordre que celui

de l'expérience n° 1, et s'explique de même par la décomposition de l'acide éthyltartrique.

Ajoutons d'ailleurs que les bouteilles de ce vin de Bordeaux renferment un dépôt sensible de crème de tartre, soit, pour 1 litre :

Bitartrate réel .... $0^{gr},024$

Nous croyons inutile de multiplier les exemples de ces vérifications. Nous signalerons seulement quelques précautions qu'il est nécessaire d'observer dans l'estimation du poids du bitartrate réel.

On évapore 1 litre de vin : on commence à séparer la crème de tartre, lorsque la liqueur est réduite à 100 ou 150 centimètres cubes, et après vingt-quatre heures de repos. Cette première séparation a pour but d'éviter l'interposition dans les cristaux d'une trop grande masse d'eau mère concentrée et presque sirupeuse.

On sépare encore ce qui cristallise, en réduisant de nouveau la liqueur jusqu'à 50 centimètres cubes, toutes les fois que l'état sirupeux des liqueurs permet de pousser jusque-là la concentration.

On réunit les deux dépôts. La crème de tartre doit être alors lavée légèrement et rapidement avec de petites quantités d'eau que l'on réunit aux eaux mères. Cela fait, on égoutte les cristaux sur du papier à filtre, puis on les sèche à l'étuve, à la température de 100 degrés.

On pèse enfin la crème de tartre brute.

Pour estimer le bitartrate réel, on peut procéder par incinération et déterminer le titre alcalin du résidu. Mais nous préférons dissoudre la crème de tartre brute dans l'eau tiède, de façon à obtenir un volume déterminé de liqueur : on fait alors un essai alcalimétrique, d'où l'on conclut la crème de tartre réelle.

En suivant l'un ou l'autre de ces deux modes d'opérer, on néglige le tartrate de chaux contenu dans la crème de

tartre brute, ce qui est permis dans la plupart des cas. Cependant, si la chaux était trop abondante pour que le poids de ce corps fût négligeable, il serait nécessaire d'éliminer la chaux à l'avance et dans la liqueur primitive elle-même (*voir* p. 195).

L'estimation du bitartrate qui reste dissous dans l'eau mère obtenue par évaporation est le point le plus délicat; aussi faut-il réduire autant que possible le volume de cette eau mère, et, par conséquent, la correction correspondante.

En général, pour déterminer ce bitartrate, nous ajoutons à l'eau mère deux fois son volume d'alcool. On recueille le précipité, après vingt-quatre heures de repos. On le lave légèrement, et on le traite comme ci-dessus.

Dans cette dernière circonstance, la difficulté du dosage résulte de la présence des acides autres que l'acide tartrique et accumulés dans le résidu; elle résulte particulièrement des malates que ce résidu renferme. En raison de la présence de ces sels, il n'est pas possible de mélanger l'eau mère avec une liqueur éthéro-alcoolique, mais seulement avec l'alcool. En effet, les malates concentrés sont très-peu solubles dans un mélange d'alcool et d'éther : ils s'en séparent, sous la forme d'une couche huileuse. Cet accident ne pourrait être prévenu qu'en étendant l'eau mère d'une quantité d'eau assez considérable pour diminuer notablement l'exactitude de la dernière précipitation de bitartrate.

A la rigueur, on pourrait mesurer le volume de l'eau mère, et calculer la proportion du bitartrate qu'elle renferme, d'après les tables de solubilité de ce sel dans l'eau pure. Le nombre ainsi calculé serait un peu trop fort : mais l'erreur est négligeable, parce qu'elle s'applique à une petite correction.

Il faut au contraire se garder de calculer le poids du bitartrate dissous, d'après celui du carbonate de potasse fourni r l'incinération de l'eau mère. En effet, dans un grand

nombre de cas, la potasse excède l'acide tartrique (relativement à la formation du bitartrate) et elle s'accumule dans cette eau mère.

Les détails qui précèdent montrent que le dosage du bitartrate par évaporation est long et pénible. Pour offrir quelque garantie d'exactitude, il exige l'évaporation d'une grande masse de liquide. Il indique d'ailleurs le poids du bitartrate susceptible de se produire par l'évaporation, et non celui de l'acide tartrique actuellement existant dans le vin. Non-seulement il laisse ignorer si le vin renferme un excès d'acide tartrique ou un excès de potasse, mais il fournit en général un nombre supérieur à celui de l'acide réel, à cause de la décomposition de l'acide éthérifié; enfin, cet excès varie, ainsi que la décomposition qui le produit, suivant la durée et les autres conditions de l'évaporation.

L'erreur ainsi commise peut s'élever au quart et même au tiers du poids réel de l'acide tartrique, comme il résulte des épreuves synthétiques que nous avons développées (p. 200). Elle peut même être plus grande encore, lorsque l'acide tartrique excède la potasse dans le vin.

C'est en raison de ces circonstances que nous avons cru devoir abandonner le dosage de l'acide tartrique par évaporation. Cependant ce procédé peut fournir dans la plupart des cas des vérifications utiles, sinon comme valeurs absolues, du moins au point de vue de la grandeur relative des quantités que l'on veut apprécier.

DEUXIÈME SECTION.

DOSAGE DE LA POTASSE.

Nous allons exposer :

I. Les procédés anciens;

II. Notre procédé;

III. La vérification de ce dernier procédé, par des expériences analytiques et synthétiques.

I. Procédés anciens.

1° Le dosage de la potasse dans un vin, comme dans tout autre liquide organique, peut être exécuté avec beaucoup de rigueur par les méthodes ordinaires, c'est-à-dire en évaporant à sec, incinérant le résidu avec précaution, à la plus basse température possible, et avec addition successive de quelques gouttes d'acide nitrique ou sulfurique, enfin en dosant la potasse dans le résidu par le bichlorure de platine alcoolisé.

2° Un procédé moins exact, quoique plus usité, consiste à chauffer au rouge le résidu d'évaporation, sans aucune addition, et sans pousser l'incinération jusqu'à la destruction complète du charbon. On reprend par l'eau, et on détermine avec une liqueur titrée la proportion d'alcali (carbonaté) que la liqueur renferme. En admettant que cet alcali soit constitué exclusivement par la potasse, un calcul très-simple donne la proportion de cette dernière.

Un tel essai suffit pour la plupart des applications industrielles. Cependant il n'est pas rigoureusement exact, parce qu'il néglige les sels alcalins autres que le carbonate, les phosphates par exemple, et parce qu'il suppose la totalité de l'alcali soluble constituée par la potasse, supposition suffisamment applicable à la plupart de nos vins, mais qui se trouve en défaut pour certains vins produits sur les bords de la mer et qui renferment de la soude.

3° Quelques auteurs ont encore proposé de déduire le poids de la potasse de celui du bitartrate déposé spontanément pendant l'évaporation du vin. Mais les nombres ainsi obtenus sont peu exacts. En effet, il est rare que le poids de la potasse soit précisément proportionnel à celui du bitartrate qui se précipite ainsi. Dans la plupart des vins, surtout dans les vins conservés depuis plusieurs années, la potasse totale excède celle du bitartrate déposé par évaporation.

Le seul procédé rigoureux pour doser la potasse est donc celui qui repose sur l'incinération. Malheureusement, ce

procédé est assez long et pénible, et il exige des masses de liqueurs notables pour conduire à des résultats exacts. En effet, 1 litre de vin renferme en général des quantités de potasse comprises entre $0^{gr},4$ et 1 gramme. Si donc on opérait sur 10 centimètres cubes seulement, les quantités d'alcali seraient comprises entre 4 et 10 milligrammes, proportion peu convenable pour des dosages précis.

II. Notre procédé.

En raison de cette circonstance, nous avons fait quelques essais pour instituer un nouveau procédé, plus expéditif : il est fondé sur le même principe que le dosage de l'acide tartrique, c'est-à-dire sur l'insolubilité du bitartrate de potasse dans un mélange d'alcool et d'éther. Il suffit en effet d'ajouter au vin une quantité d'acide tartrique suffisante, pour parvenir à enlever la potasse à tous les autres acides organiques et à la séparer entièrement sous forme de bitartrate. Dans ces conditions, notre procédé permet de doser la potasse totale, avec une exactitude tolérable. A la vérité, la précision est moindre que dans un dosage exécuté par le bichlorure de platine, après incinération. Mais elle est comparable à celle des procédés ordinaires. On opère d'ailleurs rapidement et sur 10 centimètres cubes de vin seulement.

Indiquons d'abord la manière d'opérer, puis nous résumerons les vérifications.

Essai de la potasse. — On prend 10 centimètres cubes du vin que l'on veut essayer, on y ajoute d'abord 5 centimètres cubes d'une solution renfermant 1 centième d'acide tartrique (1), puis 30 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux. Le reste des opérations s'exécute comme à la page 187. On termine par un essai alcalimétrique.

Le poids de la potasse se calcule alors par une simple

(1) Rigoureusement exempt de potasse.

proportion : à chaque équivalent d'acide libre, trouvé dans le dosage du bitartrate,

$$C^8H^5KO^{12} = 188,$$

correspond un équivalent de potasse,

$$KO = 47,$$

contenue dans le vin primitif. On voit que le poids de la potasse est précisément le quart du poids du bitartrate.

Il faut ajouter à ce chiffre une correction relative à la solubilité du bitartrate dans le mélange éthéro-alcoolique, c'est-à-dire un demi-milligramme de potasse environ pour 30 à 40 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique employé.

Dans cet essai, il est indispensable de ne pas employer une solution tartrique plus concentrée que celle qui vient d'être définie. Si l'on employait une liqueur acide plus concentrée, l'eau mère qui imprègne le bitartrate et le filtre sur lequel on le recueille serait trop acide, et son élimination complète exigerait un lavage lent et prolongé; ce qui exposerait à trouver un titre acide trop fort, correspondant à un excès de potasse. On serait d'ailleurs averti de cette erreur par la divergence des résultats obtenus dans deux essais successifs. Quoi qu'il en soit, c'est une cause d'inexactitude fort grave et contre laquelle on doit se prémunir.

III. Vérifications du procédé.

Ces vérifications reposent sur les épreuves suivantes :

A. Dosage comparatif de la potasse par incinération;

B. Détermination de la potasse dans les vins réduits par concentration à un petit volume;

C. Étude de l'influence des divers acides organiques sur la précipitation du bitartrate de potasse

A. *Dosage de la potasse par incinération.*

1. Ce dosage a été pratiqué de la manière suivante, et

comme suite des opérations décrites aux pages 223 et suivantes.

On évapore 1 litre de vin, et on réduit le tout à 50 ou 60 centimètres cubes. D'une part, on recueille la crème de tartre qui se sépare, on l'incinère et on y détermine exactement la potasse. D'autre part, on évapore à sec l'eau mère, on l'incinère, et on détermine la potasse.

Le vin de Formichon 1862 et un vin rouge de Bordeaux ordinaire ont été soumis à cette épreuve. Les résultats, pour la potasse totale, ont concordé à $0^{gr},05$ environ par litre.

2. On peut encore procéder ainsi : on précipite 20 centimètres cubes de vin par le mélange éthéro-alcoolique, et on étudie d'une part le précipité (*a*), d'autre part l'eau mère (*b*), au bout de quarante-huit heures de repos.

(*a*) Le précipité n'est pas formé par du bitartrate pur, comme nous l'avons déjà dit à plusieurs reprises; mais il est facile de reconnaître que son titre acide est équivalent au titre alcalin de la partie soluble de la cendre qu'il fournit. Cette vérification a été exécutée à diverses reprises; elle réussit dans les limites d'exactitude du procédé.

(*b*) L'eau mère éthéro-alcoolique a été évaporée à sec et incinérée. On a dosé la potasse par le bichlorure de platine. On a ainsi obtenu, en opérant sur une eau mère qui provenait de 20 centimètres cubes de vin de Formichon 1862, traités préalablement par 10 centimètres cubes d'acide tartrique et 75 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique :

Chloroplatinate . . . . $0^{gr},009$

c'est-à-dire :

Potasse . . . . $0^{gr},0018$

Ce nombre ne s'écarte guère de celui qui répondrait à la solubilité du bitartrate pur dans le volume du mélange

éthéro-alcoolique employé : car cette solubilité indique $0^{gr},001$ potasse.

3. Autre essai analogue. — On mêle 20 centimètres cubes de vin de Saint-Émilion, 10 centimètres cubes d'acide tartrique, 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique : on évapore et on incinère l'eau mère, après séparation du bitartrate précipité.

Le chloroplatinate fourni par la potasse demeurée en dissolution et obtenue par incinération pèse $0^{gr},013$; ce qui équivaut à :

Potasse .... $0^{gr},0026$

La solubilité du bitartrate dans le volume indiqué du mélange éthéro-alcoolique indiquerait :

Potasse .... $0^{gr},0015$

Divers autres essais ont donné des chiffres analogues.

Comme cette solubilité est corrigée dans nos calculs, on voit que l'erreur indiquée par les expériences précédentes serait de $0^{gr},05$ par litre. C'est précisément le même nombre qui résulte des vérifications ci-dessus (n° 1), obtenues par l'incinération du vin, pris dans son ensemble.

Il résulte de ces vérifications :

1° Que la quantité totale de potasse contenue dans un vin s'accorde suffisamment avec celle qui résulte de notre procédé ;

2° Qu'en présence d'un excès convenable d'acide tartrique, et dans les conditions définies présentement, la totalité de la potasse, ou sensiblement, se trouve précipitée sous la forme de bitartrate.

B. *Détermination de la potasse dans les vins réduits par la concentration à un petit volume.*

Cette détermination présente une certaine importance : elle est destinée à prouver que les excès de potasse, relativement aux proportions convenables pour former du bitartrate, sont bien réels. On a vu en effet que notre procédé

indique dans un grand nombre de vins un semblable excès de potasse. Or, si cet excès est véritable, il est évident que la potasse doit s'accumuler dans le produit final de l'évaporation, à la suite de la séparation spontanée du bitartrate.

Entre un grand nombre d'essais qui démontrent la réalité de cette relation pour la plupart des vins, nous nous bornerons à citer les suivants :

1. Vin rouge de Savigny 1860 :

Potasse précipitée directement, par notre procédé, sous forme de bitartrate	0gr,40
Potasse précipitée en présence d'un excès d'acide tartrique.	1gr,02

On évapore 1 litre de vin, de façon à le réduire à 40 centimètres cubes.

Le bitartrate qui se sépare, par le seul fait de l'évaporation, renferme :

	gr
Potasse	0,38
On trouve dans l'eau mère, par incinération, potasse	0,60
Total	0,98

2. Vin rouge de Bordeaux :

Potasse précipitée directement, par notre procédé, sous forme de bitartrate	0gr,56
Potasse précipitée en présence d'un excès d'acide tartrique.	0gr,85

On évapore 1 litre de vin, de façon à le réduire à 35 centimètres cubes.

Le bitartrate qui se sépare par évaporation renferme :

	gr
Potasse	0,62 (1)

L'eau mère contient :

Potasse, par incinération	0,22
	0,84

(1) L'excès de ce nombre sur le nombre 0,56 trouvé par notre procédé, s'explique, comme il a été dit, par la décomposition partielle de l'acide éthyltartrique (*voir* p. 216).

3. Vin de Montpellier ordinaire.

L'analyse indique dans ce vin un excès notable de potasse.

Une centaine de litres sont réduits, par l'évaporation en fabrique, à quelques litres de vinasse (1).

10 centimètres cubes de cette vinasse sont mêlés avec 3 centimètres cubes d'une solution tartrique concentrée.

Le poids du précipité obtenu, sans aucune addition, est égal à $2^{gr},13$; lesquels renferment :

Bitartrate réel.................. $1^{gr},66$

c'est-à-dire :

Potasse...................... $0^{gr},46$

soit, par litre de vinasse, 46 grammes.

Ce chiffre met en pleine évidence l'excès de potasse contenu dans le vin primitif, la crème de tartre ayant été séparée de ce vin pendant l'évaporation industrielle.

10 centimètres cubes de la même vinasse, mêlés avec 3 centimètres cubes de la même solution tartrique et avec 50 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique, donnent lieu à un précipité pesant :

Dans un premier essai.......... $2^{gr},73$
Dans un deuxième essai......... $2^{gr},65$

Le poids du précipité est ici supérieur au précédent. Le précédent était d'ailleurs beaucoup plus pesant que le bitartrate pur qu'il renfermait. Ces circonstances sont dues à la grande concentration de la liqueur sur laquelle nous opérions; nous les indiquons parce qu'elles confirment ce que nous avons dit, relativement à la nécessité d'opérer les dosages sur le vin lui-même, et non sur les produits sirupeux de sa concentration.

---

(1) Nous devons cet échantillon à l'obligeance de M. Balard.

C. *Influence de divers acides organiques.*

Nous avons examiné l'influence des acides organiques avec un soin tout particulier. En effet, le vin ne renferme pas seulement de l'acide tartrique, mais aussi divers autres acides : il s'agit de savoir si la totalité de la potasse pourra être précipitée sous forme de bitartrate, dans les conditions de notre procédé, et en présence de ces acides.

Voici les essais que nous avons exécutés pour reconnaître l'influence des acides organiques; ils prouvent que cette influence est négligeable, si l'on opère en présence d'un excès d'acide tartrique.

1. Solution de bitartrate de potasse au centième : 10 centimètres cubes titrent 63 divisions.

On ajoute à 10 centimètres cubes de cette liqueur, 10 centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique au centième, et on dose à la manière ordinaire. On trouve $62^{div},5$.

D'où il résulte que la présence d'un excès d'acide tartrique ne gêne pas le dosage du bitartrate.

2. On prend 10 centimètres cubes d'une solution de tartrate neutre de potasse, renfermant 10 grammes au litre, et 10 centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique, renfermant également 10 grammes au litre. On mélange 10 centimètres cubes de chacune de ces deux liqueurs, lesquelles diffèrent peu des rapports équivalents, et on ajoute 80 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux.

Au bout de quarante-huit heures, le précipité recueilli avec les précautions ordinaires titre 273 divisions, ce qui répond sensiblement au poids du bitartrate calculé. Ce chiffre va nous servir pour les expériences consécutives.

3. *Acide citrique.*—On mélange 10 centimètres cubes de la solution précédente de tartrate neutre de potasse, avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide citrique, renfermant 10 grammes par litre; on ajoute au tout 80 centi-

mètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Le bitartrate précipité dans ces conditions se trouve fort inférieur au bitartrate calculé, par suite du partage prévu de la potasse entre les deux acides.

Mais il en est autrement en présence d'un excès d'acide tartrique. Pour s'en assurer, on mélange :

10^{cc} tartrate de potasse ($10^{gr} = 1^{lit}$),
10^{cc} solution citrique ($10^{gr} = 1^{lit}$),
10^{cc} solution tartrique ($10^{gr} = 1^{lit}$),

On ajoute 100^{cc} du mélange éthéro-alcoolique.

Le bitartrate précipité titre :

Premier essai	276
Deuxième essai..................	277

Ces nombres sont aussi voisins que possible du chiffre 273, obtenu en l'absence de tout acide étranger.

4. *Acide malique.*

10^{cc} tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10^{cc} acide malique ($10^{gr} = 1^{lit}$).

Le bitartrate précipité dans ces conditions est plus faible que la quantité théorique. Mais cette dernière quantité se retrouve, en présence d'un excès d'acide tartrique; par exemple, en mélangeant :

10^{cc} tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10^{cc} acide malique (10 grammes au litre),
10^{cc} acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate précipité par un mélange d'alcool et d'éther titre :

Premier essai	272
Deuxième essai..................	276

5. *Acide acétique.*

10^{cc} tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10^{cc} acide acétique (10 grammes au litre).

Bitartrate un peu inférieur à la quantité théorique.

On la retrouve avec le mélange suivant :

10^{cc} tartrate (10 grammes au litre),
10^{cc} acide acétique (10 grammes au litre),
10^{cc} acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate précipité titre :

Premier essai	272
Deuxième essai	277

6. *Acide oxalique.*

10^{cc} tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10^{cc} acide oxalique (10 grammes au litre).

Bitartrate diminué. Il se retrouve en mélangeant :

10^{cc} tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10^{cc} acide oxalique (10 grammes au litre),
10^{cc} acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate précipité (1) titre :

Premier essai	273
Deuxième essai	275

7. *Acide succinique.*

10^{cc} tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10^{cc} acide succinique (10 grammes au litre).

Bitartrate diminué :

10^{cc} tartrate (10 grammes au litre),
10^{cc} acide succinique (10 grammes au litre),
10^{cc} acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate titre 270.

Il résulte de ces essais que la totalité de la potasse, ou sensiblement, peut être précipitée par notre procédé sous la forme de bitartrate, même en présence de divers acides organiques, identiques ou comparables à ceux du vin, pourvu que l'on emploie un excès d'acide tartrique : cet

(1) Mêlé peut-être avec du bioxalate, à titre acide équivalent?

excès d'ailleurs n'a pas besoin d'être extrêmement considérable.

TROISIÈME SECTION.

DOSAGE DU BITARTRATE DE POTASSE.

Le dosage du bitartrate de potasse est la conséquence du dosage de l'acide tartrique et de celui de la potasse, contenus dans le vin. En effet, la seule définition absolue que l'on puisse donner de la proportion de ce sel contenue dans le vin est la suivante :

Proportion maximum de bitartrate qui puisse résulter de l'union de la potasse totale et de l'acide tartrique total, existant actuellement dans le vin.

Le poids du bitartrate est proportionnel au poids de celui de ses deux composants qui se trouve en moindre quantité par rapport à l'autre. Il se calcule donc facilement, dès que les poids de ses deux composants sont connus avec exactitude.

Toutefois, ce mot : bitartrate de potasse ou crème de tartre des vins, n'a presque jamais été pris, par les auteurs qui se sont occupés des vins, avec la signification précise qui vient d'être définie. La plupart du temps, on a désigné sous ce nom des quantités différentes de la précédente et différentes les unes des autres, mais qui répondent au bitartrate séparé des vins, dans certaines conditions intéressantes. Il nous paraît utile de définir ces conditions diverses et les quantités de bitartrate correspondantes, afin de bien préciser les idées et la critique des résultats observés.

On peut désigner et on a désigné en effet sous le nom de bitartrate ou crème de tartre du vin les quantités suivantes :

1° La proportion équivalente à l'acide tartrique salin (acide libre et acide des tartrates réunis) ;

2° La proportion équivalente à l'acide tartrique possible (acide salin et acide éthéré réunis) ;

3° La proportion de dissolution ;

4° La proportion d'évaporation ;

5° La proportion de précipitation.

Les trois premières répondent à des notions théoriques; les deux dernières, à des faits d'expérience.

1° La *proportion absolue*, c'est-à-dire *la proportion équivalente à l'acide tartrique actuel ou salin*, est celle qui vient d'être définie : elle résulte immédiatement du calcul.

2° La *proportion équivalente à l'acide tartrique possible* se calcule en faisant la somme des équivalents de l'acide tartrique actuel et de l'acide tartrique éthéré, et en comparant cette somme avec l'équivalent de la potasse contenue dans le vin. S'il y a un excès de potasse, cette proportion répond précisément à la somme de l'acide actuel et de l'acide éthéré; sinon elle dépend du poids de la potasse.

Dans le premier cas, cette proportion peut être définie, mais non déterminée par des expériences directes, attendu l'état présent de nos connaissances. Cependant dans un vin un peu ancien et qui contient un dixième d'alcool et un excès de potasse, on peut admettre sans grande erreur que la proportion équivalente à l'acide tartrique possible est supérieure d'un tiers environ à la proportion absolue, définie précédemment. Ce chiffre mérite d'être remarqué comme fixant la limite supérieure de la proportion d'évaporation; en effet, cette dernière est comprise entre la proportion équivalente à l'acide actuel et la proportion équivalente à l'acide possible, comme il va être dit.

3° On peut appeler *proportion de dissolution* le bitartrate réellement existant dans le vin, tel qu'il résulte du partage réciproque des bases et des acides. Il n'existe aucun moyen connu de la déterminer, même approximativement; mais il est nécessaire de faire cette distinction, pour la clarté des notions.

4° La *proportion d'évaporation* est définie par expérience : c'est la proportion du bitartrate qui se dépose pendant l'évaporation, ajoutée à celle qui demeure dissoute. La première se détermine par une pesée directe; la seconde, en

mélangeant les eaux mères avec de l'alcool, comme il a été dit plus haut.

Le poids du bitartrate ainsi défini serait identique à celui du bitartrate équivalent à l'acide tartrique actuel (1°), si le vin renfermait uniquement de l'acide tartrique et de la potasse, dissous dans l'eau alcoolisée. Mais deux causes s'opposent à cette identité : la présence des acides étrangers, et celle de l'acide éthyltartrique.

En effet, d'une part, le vin renferme divers acides étrangers qui peuvent partager la potasse avec l'acide tartrique, même en présence d'une grande quantité d'alcool, et s'opposer à la précipitation complète du bitartrate. Cette précipitation ne se produit donc pas exactement suivant les proportions qui résulteraient des lois de Berthollet, c'est-à-dire d'après des considérations fondées uniquement sur l'insolubilité relative du bitartrate dans un milieu donné.

Une objection plus grave résulte de l'existence d'une quantité notable d'acide éthyltartrique (1) : nous avons dit, en effet, que, dans un vin vieux, un quart ou un tiers du poids des acides peut exister sous forme d'acides éthérés. Or, ces acides éthérés n'ont une existence assurée que dans des conditions telles, que les proportions relatives d'eau, d'alcool et d'acide ne changent pas.

Mais si l'on évapore la liqueur, l'alcool disparaît : dès lors, sous l'influence de l'eau, et avec le concours du temps, la totalité des acides éthérés se décompose peu à peu. La proportion de l'acide tartrique réel contenu dans un vin pourra s'accroître ainsi d'un tiers ou d'un quart par le fait de l'évaporation (2).

---

(1) Dans un vin renfermant des sucres, il peut en outre exister des acides glucoso-tartriques ; ces acides ne sont pas décomposés par le seul fait de l'évaporation. Nous en négligerons l'existence, pour ne pas trop compliquer les explications.

(2) En admettant que la répartition de l'alcool dans les acides éthérés se fasse proportionnellement au poids des acides du vin.

Toutefois c'est là une limite maximum. En effet, nous avons vérifié que la décomposition de l'acide éthyltartrique est loin d'être complète par le simple fait de l'évaporation de ses dissolutions. On a exposé (p. 213-217) des expériences sur ce point. Mais dans le cas d'une ébullition extrêmement prolongée, telle que celle qui se produit dans les distilleries, la décomposition peut devenir complète.

Il résulte des faits que nous venons de rappeler que la proportion de l'acide tartrique s'accroît plus ou moins pendant l'évaporation. Il en sera de même du bitartrate du vin obtenu par évaporation, toutes les fois que le vin renfermera une quantité de potasse convenable pour suffire à une formation nouvelle de bitartrate. Le nombre trouvé par évaporation sera donc, dans la plupart des cas, supérieur à la proportion équivalente, et l'excès pourra s'élever dans les cas extrêmes jusqu'au tiers de cette dernière proportion.

5° La *proportion de précipitation* répond à un fait d'expérience; ce mot exprime le poids de bitartrate qui se précipite :

Soit lorsque l'on abaisse la température du vin,

Soit lorsque l'on ajoute au vin une substance capable de diminuer la solubilité du bitartrate.

Cette proportion est définie par la température à laquelle on opère, par la nature de la substance additionnelle, et par sa proportion.

Entrons dans quelques détails.

I. La proportion de précipitation peut être simplement définie par la *température*, sans changer la nature du dissolvant. Dans ce cas, elle répond à certains faits économiques, tels que :

1° La séparation spontanée de crème de tartre qui se fait pendant les tonneaux, pendant les premiers temps qui suivent la fermentation. En effet, la liqueur vineuse a été portée à une température voisine de 35 degrés, par le fait de

la fermentation et de la décomposition du sucre; étant conservée dans les tonneaux, elle se refroidit et se met peu à peu en équilibre avec la température des caves. De là résulte une diminution dans la solubilité du bitartrate.

2° La congélation des vins diminue cette même solubilité d'une manière analogue. Elle la change d'ailleurs également, parce que cette pratique accroît la richesse alcoolique du vin, c'est-à-dire modifie le dissolvant. Cette double cause donne lieu à la précipitation d'une certaine proportion de bitartrate de potasse.

II. La proportion de précipitation doit être rapportée à un *changement de dissolvant,* dans l'étude de plusieurs phénomènes économiques ou analytiques très-importants, tels que :

1° La formation graduelle de l'alcool pendant la fermentation alcoolique : on sait en effet que la solubilité de bitartrate dans l'eau diminue, à température égale, par une addition d'alcool.

2° L'addition du tartrate neutre de potasse à un vin. Cette addition peut accroître la proportion de crème de tartre précipitée, alors même que ce vin ne renfermerait pas auparavant un excès d'acide tartrique. En effet, tous les acides ayant la propriété de former du tartrate acide aux dépens du tartrate neutre de potasse, l'acide tartrique contenu dans la crème de tartre qui se précipite peut tirer son origine, non du vin lui-même, mais du tartrate additionnel, ce dernier étant décomposé par les autres acides du vin. Le principal effet de cette pratique consiste donc à diminuer l'acidité du vin.

3° Les procédés analytiques que nous avons décrits peuvent être ramenés à la proportion de bitartrate obtenue par précipitation, en vertu d'un changement de dissolvant. Ils représentent même la seule condition connue dans laquelle cette précipitation puisse devenir à peu près complète.

En effet, tout le bitartrate théoriquement possible (pro-

portion équivalente absolue), sera sensiblement précipité par une simple addition d'alcool et d'éther, si la potasse se trouve en excès notable relativement à l'acide tartrique; ou bien encore, si l'acide tartrique est très-prédominant. Dans le premier cas, le précipité renferme tout l'acide tartrique; dans le second cas, toute la potasse.

Au contraire, si l'acide tartrique et la potasse sont voisins des proportions équivalentes, la potasse se partage entre les divers acides du vin, même en présence d'un mélange éthéro-alcoolique; et le précipité ne renferme ni la totalité de la potasse ni la totalité de l'acide tartrique. Nous insistons sur ce point pour prévenir tout malentendu. Dans cette circonstance, la proportion par précipitation n'a plus qu'une signification toute relative aux conditions de l'expérience. Mais on peut lui restituer une signification absolue par une addition convenable d'acide tartrique, dans le premier cas; de potasse, dans le second.

Nous avons cru nécessaire de donner les développements qui précèdent, afin de montrer que le mot *crème de tartre du vin* ne présente pas une notion claire et déterminée par elle-même. Les diverses définitions qui viennent d'être présentées ne sont pas d'ailleurs de pures abstractions : elles répondent aux significations diverses qui ont été données explicitement ou implicitement, au mot *crème de tartre*, par les auteurs d'œnologie : la diversité de ces significations répond en effet, comme on l'a vu, à des circonstances importantes de la fabrication du vin ou des industries qui en dérivent.

En résumé, tout notre procédé consiste dans les opérations suivantes :

1° Précipitation de l'*acide tartrique*, sous la forme de bitartrate de potasse, par l'addition d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, après saturation partielle du vin par la potasse;

2° Précipitation de la *potasse*, sous la forme de bitartrate, par l'addition du même mélange éthéro-alcoolique, après addition d'une solution d'acide tartrique;

3° Précipitation directe du *bitartrate de potasse*, par l'addition du mélange éthéro-alcoolique.

Les deux premiers essais ont seuls une signification absolue; le troisième ne présente qu'un sens relatif et qui dépend des proportions existantes entre la potasse et les divers acides du vin.

4° Dans le cas où le vin contiendrait des sels calcaires en proportion notable, il faudrait séparer d'abord la chaux à l'aide d'un oxalate.

On exécute ces divers essais en même temps, chacun sur deux échantillons, dans les conditions et avec les précautions décrites dans le cours de ce Mémoire. Une analyse opérée simultanément sur dix espèces de vin exige environ une heure pour disposer les expériences, deux jours d'attente, puis deux heures pour terminer les expériences.

SECONDE PARTIE.

RÉSULTATS.

Nous allons résumer brièvement quelques-uns des résultats que nous avons obtenus par l'application des procédés décrits dans la première Partie.

Ces résultats sont relatifs :

1° A l'analyse de diverses espèces de vins;

2° Aux variations de l'acide tartrique dans le vin;

3° Aux proportions comparées des acides dans le raisin et dans le vin;

4° A la répartition de l'acide tartrique dans la grappe;

5° Aux variations du même acide dans la vigne et dans le raisin.

Les problèmes qui se rattachent à ces études sont trop nombreux et trop compliqués pour que nous puissions

prétendre donner ici autre chose que l'indication de quelques faits, présentés tels que nous les avons observés, et destinés à servir de jalons provisoires pour des recherches plus développées.

PREMIÈRE SECTION.

ANALYSE DE DIVERSES ESPÈCES DE VINS.

Nous avons déterminé les proportions d'acide tartrique et de potasse dans un grand nombre de vins, particulièrement dans divers vins rouges de Bourgogne et du Beaujolais, et dans quelques vins de Bordeaux et du Midi.

Sans entrer dans des détails individuels qui présenteraient peu d'intérêt, puisque la composition du vin varie d'un cru à l'autre dans la même année, et d'une année à l'autre dans un même cru, nous nous bornerons à citer quelques chiffres, destinés à préciser les rapports qui peuvent exister entre les divers éléments du vin. Ces chiffres se rapportent tous à des vins conservés depuis plus d'un an et moins de huit ans. On ne rapportera pas ici les analyses faites sur des vins de moins d'une année, parce que dans le cours de la première année surviennent des variations spéciales ; mais ces variations seront signalées à part dans la deuxième Section.

Voici les faits : ils se rapportent à des vins en bon état et qui n'avaient subi l'influence d'aucune condition exceptionnelle.

I. Acide tartrique.

1° Le poids de l'acide tartrique contenu dans un litre de vin n'a jamais dépassé $2^{gr},42$ (Formichon 1859). Il n'est jamais tombé au-dessous de $0^{gr},88$ (Savigny 1859).

Parmi les vins examinés, le poids de l'acide tartrique n'a jamais dépassé celui qui répondrait à une solution de bitartrate de potasse saturée, dans les conditions de l'observation, c'est-à-dire en tenant compte du rapport de l'alcool à l'eau et de la température des caves. Mais dans plus de

la moitié des cas observés, cette limite pouvait être regardée comme atteinte.

Au contraire, dans un nombre de cas assez considérable, l'acide tartrique est demeuré au-dessous de cette même limite : nous reviendrons sur cette circonstance.

2° Le poids de l'acide tartrique n'est pas proportionnel, en général, à l'acidité totale du vin.

Ainsi, le Formichon 1860 renferme, par litre :

Acide libre (1), $8^{gr},10$. Acide tartrique, 1,5. Rapport, 5,4 : 1

tandis que le Formichon 1859 renferme, par litre :

Acide total libre, $7^{gr},50$. Acide tartrique, 2,42. Rapport, 3,1 : 1

Les limites extrêmes que nous avons observées pour le rapport entre l'acide total libre et l'acide tartrique sont 6 : 1 et 3 : 1.

Ces nombres montrent bien nettement que le vin renferme, soit à l'état libre, soit à l'état salin, d'autres acides que l'acide tartrique. Ces acides sont : l'acide succinique, d'après M. Pasteur (1,5 au plus) ; l'acide malique, signalé par divers auteurs et que nous avons également observé et isolé ; l'acide acétique et les acides volatils analogues (0,5 au plus) ; l'acide phosphorique (en petite quantité) : enfin les acides éthérifiés, acides dont le poids, dans un vin de deux ou trois ans, s'élève à un quart ou à un tiers environ du poids total des acides libres. Le premier chiffre (un quart) répond à 7,5 centièmes d'alcool, en poids ; le second chiffre (un tiers) répond à 10 centièmes d'alcool.

3° Aucune relation simple n'a pu être observée entre le poids de l'acide tartrique et celui de l'alcool.

---

(1) Évalué en prenant l'équivalent de l'acide tartrique, comme terme de comparaison, ce qui fournit des chiffres assez voisins de la réalité. En effet, les acides principaux des vins étant l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$ et l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, on voit que les équivalents et les formules de ces trois corps ne diffèrent pas beaucoup. L'acide carbonique a été éliminé avant les dosages.

II. Potasse.

1° Le poids de la potasse contenue dans un litre de vin a été toujours compris entre 0gr,44 (Formichon 1858; Savigny, pinot blanc, 1862) et 1gr,02 (Savigny 1860). Dans la moitié des vins examinés, la potasse a oscillé entre 0gr,7 et 0gr,8, chiffres voisins de ceux qui répondraient à une solution saturée de bitartrate de potasse, dans les conditions de l'observation. Cette dernière limite n'a été dépassée qu'une seule fois.

2° La potasse équivalait à une quantité d'acide comprise entre un quart et un onzième de l'acidité totale du vin, dans les cas extrêmes.

3° Comparée à l'acide tartrique seulement, elle n'a jamais dépassé de plus de un cinquième la proportion capable de changer cet acide en sel neutre; et elle n'est pas tombée au-dessous de un tiers de cette même quantité. Dans la plupart des cas, elle en a dépassé la moitié, c'est-à-dire que la potasse était en excès sur les proportions convenables pour changer la totalité de l'acide tartrique en crème de tartre.

III. Bitartrate de potasse.

Examinons maintenant le bitartrate de potasse absolu, c'est-à-dire calculé d'après les proportions équivalentes de l'acide tartrique et de la potasse.

1° Dans certains vins la proportion du bitartrate dissous est la même que dans une solution de bitartrate, saturée dans les mêmes conditions. Ce fait se vérifie le plus souvent sur les vins de l'année.

Dans les vins un peu anciens, la proportion de bitartrate est souvent inférieure à celle d'une liqueur saturée. La différence s'élevait à moitié dans le Formichon 1859 (1 litre renferme 1gr,48); elle a été également sensible dans divers vins de Médoc et du Midi. Les proportions les plus petites (1gr,12), qui aient été trouvées dans un vin naturel, sont relatives à un vin de Savigny 1860.

Dans aucun cas la proportion de crème de tartre n'a été

trouvée supérieure à celle qui répondrait à une liqueur saturée.

2° Il n'existe aucune relation entre la quantité de crème de tartre contenue dans un vin et l'acidité totale de ce même vin. En effet, dans deux vins de même titre acide et de même titre alcoolique, tels que Formichon 1859 et Formichon 1862, la crème de tartre a varié du simple au double.

Le chiffre le plus fort correspond à une liqueur saturée de crème de tartre et répond ici au vin le plus nouveau. Ce fait est essentiel, car il montre que les variations ne paraissent pas dues à une action décomposante notable, exercée sur la crème de tartre par les acides libres contenus dans les vins examinés.

3° Dans la plupart des vins, les proportions d'acide tartrique et de potasse sont telles, que l'on peut admettre dans ces vins l'existence de la totalité de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, et non sous forme d'acide libre. Il s'agit d'ailleurs ici d'un résultat de calcul et qui ne préjuge rien, relativement à l'état des sels dissous dans la liqueur vineuse.

Cependant on est obligé d'admettre l'existence de l'acide tartrique libre dans quelques vins, tels que :

Formichon 1859	Acide tartrique.....	2,42
	Bitartrate possible...	1,80

Ici l'acide combiné dans le bitartrate serait égal à 1,4; l'acide excédant, à 1,0 : c'est le maximum d'acide tartrique que nous ayons rencontré dans un vin.

DEUXIÈME SECTION.

VARIATIONS DE L'ACIDE TARTRIQUE DANS LE VIN.

Voici des faits relatifs à l'influence de diverses conditions spéciales, telles que la congélation, les maladies, les conditions de conservation, l'action oxydante de l'air, les années différentes; nous les donnerons tels que nous les avons observés et sans prétendre les généraliser.

1. *Congélation.* — Le minimum d'acide tartrique que

nous ayons trouvé dans un vin inaltéré l'a été dans le vin de Savigny gelé (1861): $0^{gr},7$ par litre. Nous pensons que ce chiffre répond à la solubilité normale du bitartrate dans le vin précédent, à la température de la congélation.

2. *Maladies.* — On peut observer des nombres plus faibles dans un vin altéré. Ainsi, dans un vin de Sautenay (1858), malade et qui avait subi plusieurs collages, le poids de l'acide tartrique était tombé à $0^{gr},4$ par litre.

Dans des vins altérés, nous avons même vu l'acide tartrique disparaître complétement, ce qui s'accorde avec la facile fermentation de cet acide.

3. *Conditions de conservation.* — Du vin de Formichon 1857, conservé pendant ces trois dernières années, d'une part en bouteille, d'autre part dans un ballon scellé à la lampe après y avoir fait le vide, contenait dans les deux cas exactement la même quantité de crème de tartre.

Ce résultat ne peut être obtenu que si l'on a exclu soigneusement l'oxygène et les ferments.

4. *Action oxydante de l'air.* — Nous avons pris du vin de Formichon et nous l'avons filtré en totalité, au contact de l'air, et à six reprises. L'opération a été conduite aussi rapidement que possible, avec des filtres couverts, mais en faisant tomber le liquide goutte à goutte à travers une couche d'air libre, épaisse de plusieurs décimètres. Bien que l'expérience ait duré deux jours environ, elle n'a paru se compliquer d'aucun phénomène spécial de fermentation acétique ou autre. — Après cette opération, le vin était profondément altéré; cependant les proportions d'acide tartrique et de potasse n'avaient pas éprouvé de changement sensible.

Cette observation se rapporte à une oxydation brusque, mais il paraît en être autrement dans une oxydation lente (*voir* p. 259).

5. *Même cru, années différentes.* — Les vins d'un même cru peuvent offrir, suivant les années, des compositions

très-différentes, comme il résulte du tableau suivant que nous citons sans commentaires. Les résultats y sont rapportés à un litre.

NOMS DES VINS.		DEGRÉ alcoolique.	ACIDITÉ totale rapportée à l'équival. de l'acide tartrique $C^8H^6O^{12}$.	POIDS de l'acide tartrique total $C^8H^6O^{12}$.	POIDS de la potasse totale KO.	POIDS de la crème de tartre $C^8H^4KO^{12}$
Formichon	1857	10,7	gr 6,51	"	0,74	2,16
Formichon	1858	11,6	7,39	2,05	0,44	1,76
Formichon	1859	11,9	7,50	2,42	0,45	1,80
Formichon	1860	10,2	8,10	1,47	0,62	1,84
Formichon	1861	12,2	6,46	1,41	0,76	1,77
Formichon	1862	11,0	7,54	2,30	0,76	2,90
Savigny	1859	12,5	4,68	0,88	0,78	1,12
Savigny	1860	8,3	6,89	1,25	1,02	1,57
Savigny (pinot rouge)	1862	12,2	5,35	1,40	0,85	1,76
Savigny (pinot blanc)	1862	13,7	5,05	1,25	0,47	1,58

TROISIÈME SECTION.

SUR LES PROPORTIONS D'ACIDE COMPARÉES DANS LE RAISIN ET DANS LE VIN.

A l'époque des dernières vendanges, nous avons entrepris une suite d'expériences, dans le but d'examiner les variations qui surviennent, par le fait de la fermentation vineuse, dans les quantités d'acide tartrique et de potasse contenues au sein du jus de raisin. Ces expériences font connaître quelques circonstances nouvelles propres à la fermentation vineuse, plus compliquée, comme on sait, que la fermentation alcoolique proprement dite.

Elles ont été observées dans les conditions de la fabrication en grand, chez M. Thenard et chez M. de Fleurieu.

Exposons les faits :

1° L'acidité du jus de raisin (pour les vins examinés) est plus grande que celle du vin.

(I). 1 litre de moût du raisin noir de Givry (1) renfermait : acide total (2)...................... $10^{gr},0$
Après quinze jours de fermentation dans les cuves, ce vin contenait (3)............... $5^{gr},8$
Perte d'acidité...... $4^{gr},2$

(II). 1 litre de moût du raisin de Formichon renfermait........................... $10^{gr},1$
Après six jours de fermentation dans les cuves, le vin contenait........................ $8^{gr},1$
Perte d'acidité...... $2^{gr},0$

Voici le détail des expériences :

Raisin de Formichon, mis en cuve à la fin de septembre 1863.

NATURE DU LIQUIDE, Un litre.	ALCOOL.	ACIDE total.	ACIDE tartrique réel.	POTASSE.
	cc	gr	gr	gr
Moût après vingt heures de séjour dans la cuve........................	0,8	10,1	4,6	1,6
Après deux jours..............	6,5	9,6	5,1	"
Après quatre jours.................	8,7	9,1	5,1	1,7
Première pressurée, après six jours..	9,0	8,0	5,0	1,6
Troisième pressurée, après six jours.	9,0	8,3	5,0	1,6
Vin (1er décembre 1863).	9,5	"	2,4	0,9

(1) L'étude du vin de Givry a été faite chez M. Thenard, dans son laboratoire de Talmay.

(2) Évalué en acide tartrique, comme unité de comparaison, et après avoir éliminé l'acide carbonique.

(3) On néglige ici les petites variations de volume dues à la transformation des sucres en alcool et acide carbonique.

(III). 1 litre de moût du raisin de Montmelas renfermait........................ 8gr,7
Après sept jours de fermentation en cuve..... 7gr,2
Après quatre mois........................ 6gr,3

Perte d'acidité...... 2gr,4

Voici le détail des expériences :

Raisin de Montmelas, mis en cuve le 3 octobre 1863.

NATURE DU LIQUIDE.	ALCOOL.	ACIDE		POTASSE.
		total.	tartrique réel.	
	cc	gr	gr	gr
Moût........................	0,0	8,7	6,0	1,5
Après trois jours..................	2,0	8,9	5,0	1,6
Après six jours..................	7,5	7,5	4,0	1,6
Première pressurée, après sept jours.	8,3	7,0	3,8	1,4
Quatrième pressurée, après sept jours.	9,5	7,4	3,6	1,4
Vin, le 14 février 1864 (quatre mois).	10,0	6,3	2,7	0,8

Nous nous sommes demandé si cette diminution d'acidité portait sur l'acide tartrique, ou sur les autres acides contenus dans le vin.

2° Parlons d'abord de l'acide tartrique.

(I). Dans un litre de vin de Givry, l'acide tartrique a diminué en quinze jours de 7 grammes à 4gr,5.

Mais ce résultat demande à être discuté, car il n'implique pas nécessairement une destruction d'acide tartrique. En effet, d'après les chiffres précédents, le moût renfermait au début des quantités d'acide tartrique et de potasse (1), capables de former 8gr,8 de bitartrate de potasse.

(1) On ne dit pas que le vin renfermait une quantité de crème de tartre égale à 8gr,8, parce qu'il y a d'autres acides qui partagent la potasse avec l'acide tartrique.

Tandis qu'au bout de quinze jours de fermentation le vin renfermait des quantités d'acide tartrique et de potasse capables de former seulement $5^{gr},8$ de bitartrate. Or, ces chiffres sont compris dans les limites de solubilité de la crème de tartre, d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans l'eau alcoolisée au même degré que le vin de Givry ($9^{cc},2$ d'alcool par litre), et à la température des expériences (35 à 40 degrés).

La diminution de l'acide tartrique dans le vin de Givry, quoiqu'elle puisse être due aussi à d'autres causes, s'explique donc suffisamment par la diminution de solubilité de la crème de tartre, diminution qui résulte de la formation de l'alcool.

(II). *Vin de Formichon.* — L'acide tartrique, égal à 5 grammes environ au début, ne change pas dans le cours de la première fermentation qui dure six jours. Au bout de ce temps, les proportions d'acide et de potasse sont, de même qu'au début, capables de former $6^{gr},3$ de crème de tartre.

Cette absence de variation s'accorde fort bien avec le résultat fourni par le vin de Givry; car l'acide tartrique s'est trouvé ici dès le début dans les limites de solubilité de la crème de tartre dans l'eau alcoolisée, à la température des expériences.

(III). Le vin de Montmelas donne lieu à des résultats susceptibles d'une interprétation analogue à ceux des vins précédents.

Ainsi, durant la première période de la fermentation vineuse, l'acide tartrique ne paraît pas se détruire dans les vins examinés. Sa disparition, quand elle a lieu, n'est qu'apparente et peut s'expliquer par la diminution de solubilité de la crème de tartre, laquelle résulte de la formation de l'alcool au moment de la fermentation.

3° Venons aux autres acides.

Ces acides diminuent, au contraire, dans une proportion non douteuse. En effet :

(I). *Vin de Givry.* — L'acidité totale a diminué de 4^{gr},2 ; l'acide tartrique a diminué de 2^{gr},5 ; mais cette diminution étant due à la séparation du bitartrate de potasse, comme il résulte des faits ci-dessus, représente seulement une perte d'acidité équivalente à la moitié de l'acide tartrique, c'est-à-dire à 1^{gr},25. Il y a donc une diminution équivalente à 3 grammes qui doit être reportée sur les acides étrangers.

Cette diminution résulte-t-elle de la destruction de ces acides, de leur neutralisation ou de leur transformation en quelque composé insoluble ? Nous reviendrons bientôt sur cette discussion.

(II). *Vin de Formichon.* — L'acidité totale a diminué de 2 grammes ; l'acide tartrique n'a pas varié sensiblement. La conclusion précédente subsiste donc, avec plus de netteté encore, s'il est possible.

(III). *Vin de Montmelas.* — L'acidité totale a diminué de 1^{gr},5 dans les sept premiers jours ; tandis que l'acide tartrique a diminué de 2^{gr},3, nombre qui répond à une précipitation de bitartrate, et par conséquent à une diminution réelle d'acidité égale à 1^{gr},1. Les autres acides ont donc diminué en définitive de 0^{gr},4, résultat qui a la même signification que les précédents, quoique à un degré moins marqué. Cette diversité dans le degré des phénomènes répond à celle des vins eux-mêmes.

Voilà donc une circonstance nouvelle et imprévue propre à la fermentation vineuse (1), savoir : la diminution des acides libres contenus dans le jus du raisin.

Parmi les causes capables de produire une telle diminution, trois surtout peuvent être invoquées, savoir :

---

(1) Dans les vins examinés.

(*a*). *Saturation.* — La saturation des acides libres contenus dans le vin, saturation produite par quelque réaction développée durant le cours de la fermentation;

(*b*). *Précipitation.* — La séparation de ces acides, sous la forme de quelque combinaison insoluble dans les conditions de l'expérience;

(*c*). *Destruction.* — La destruction des acides eux-mêmes.

Examinons ces trois ordres de causes, afin d'en préciser la signification.

(*a*). *Saturation.* — Les acides du moût pourraient être saturés :

1° Par l'intervention d'un alcali non saturé, contenu dans les matières étrangères au moût, telles que pellicules, rafles, pepins, etc., introduites dans la cuve;

2° Par un sel insoluble à base alcaline, contenu dans ces mêmes matières et susceptible d'être décomposé par les acides du moût.

Mais nous ne nous arrèterons pas à ces deux hypothèses, qui ne paraissent pas en harmonie avec la composition des pellicules, rafles et pepins, comme nous le montrerons plus loin.

3° Les acides du moût pourraient être encore saturés par de l'ammoniaque, résultant du dédoublement de quelque matière azotée contenue dans le moût.

Mais, d'après les expériences de M. Pasteur, cette hypothèse est peu vraisemblable, la fermentation alcoolique tendant à faire disparaître les sels ammoniacaux tout formés, loin de déterminer leur production.

4° Enfin les acides du moût peuvent être saturés, par suite de leur union avec l'alcool et en vertu de la formation des éthers.

Un phénomène de ce dernier genre doit réellement se produire. Mais est-il notable pendant la courte durée de la fermentation? On sait en effet qu'il a lieu seulement à la longue et dans le cours d'un espace de plusieurs mois, ou

même de plusieurs années, lorsqu'on opère sur un simple mélange d'acides organiques, d'eau et d'alcool. On pourrait supposer qu'il commence avec plus de vitesse dans les conditions de la fermentation vineuse, c'est-à-dire que ce genre de saturation est déjà en partie accompli, au bout des sept et quatorze jours qui représentent la durée de nos expériences actuelles.

Admettons pour un moment la réalité de cette hypothèse, et comparons les effets produits par une éthérification complète avec ceux que nous avons observés. Une éthérification complète ne saurait produire qu'une diminution d'acidité égale, au maximum, à un huitième de la quantité totale, dans les liqueurs sur lesquelles nous avons expérimenté, c'est-à-dire en tenant compte de leur richesse alcoolique (10 centimètres cubes pour 100 centimètres cubes de vin, c'est-à-dire 8 centièmes d'alcool en poids), et d'après la théorie générale de l'éthérification établie par l'un de nous.

Cette saturation, même en la supposant arrivée à sa limite maximum, serait donc incapable d'expliquer la diminution d'acidité du vin de Givry : un tiers, en sus de la perte due à la crème de tartre précipitée ;

Et celle du vin de Formichon : un cinquième, en sus de la perte due à cette même crème de tartre.

Tout au plus pourrait-elle être invoquée pour le vin de Montmelas : $0^{gr},4$ sur $8^{gr},7$, en sus de la crème de tartre.

Ajoutons d'ailleurs que l'hypothèse d'une éthérification complète, pendant le cours de la fermentation même, n'est pas conforme à l'expérience : c'est une hypothèse extrême, que nous avons développée pour en montrer l'insuffisance dans l'explication des effets que nous voulions discuter. Mais en réalité, la proportion des composés éthérés qui se forment pendant cette courte période est peu considérable, et fort éloignée de l'équilibre d'éthérification.

En résumé, la saturation des acides n'explique pas les effets observés.

(*b*). *Précipitation.* — 1° La séparation des acides, sous la forme de quelque combinaison insoluble dans les conditions de l'expérience, peut être invoquée à juste titre, lorsqu'on parle de l'acide tartrique éliminé sous forme de crème de tartre, la solubilité de ce sel étant diminuée par suite de la formation de l'alcool. Nous avons tenu compte de cette circonstance dans les développements qui précèdent.

2° Nous rappellerons qu'il se produit également, en même temps que le bitartrate de potasse, une petite quantité de sels calcaires insolubles. Cette dernière circonstance joue peut-être un rôle dans la fermentation des vendanges recueillies sur certains terrains calcaires. Mais elle est négligeable dans les cas que nous avons étudiés.

3° Cependant elle interviendrait certainement, si l'on ajoutait à la vendange, ou bien au vin, du carbonate de chaux, comme on paraît l'avoir fait, dans certains pays, les années où le raisin était trop acide.

4° La pratique du plâtrage en cuve, si usitée dans le midi de la France, a pour effet de diminuer la quantité de l'acide tartrique, en précipitant tout ou partie de cet acide sous forme de tartrate de chaux. Mais elle ne diminue pas l'acidité totale du vin. Loin de là, elle tend plutôt à l'augmenter, en raison de la présence d'un excès de bitartrate de potasse dans la grappe, comme M. Chancel l'a fait observer (1).

Mais l'addition du carbonate de chaux ou du sulfate de chaux sont hors de cause dans les expériences que nous avons faites.

En dehors des circonstances que nous venons d'énumérer, la séparation des acides du vin, sous la forme de quelque combinaison insoluble, est une hypothèse que nulle ob-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 409.

servation ou expérience réalisée ne conduit à discuter. Il n'explique donc pas les effets observés.

(*c*). *Destruction*. — La destruction des acides eux-mêmes, par le fait de la fermentation, représente un phénomène possible; c'est l'explication la plus probable des faits que nous avons observés. Il existe en effet divers phénomènes de ce genre, dans l'étude des fermentations. Dans la fermentation lactique, par exemple, 2 équivalents d'acide lactique, $2C^6H^6O^6$, fournissent au plus 1 équivalent d'acide butyrique, $C^8H^8O^4$.

Cette discussion montre combien la fermentation vineuse présente encore de points obscurs, dignes d'une étude approfondie.

Nous rappellerons d'ailleurs que les faits observés par nous l'ont été dans les conditions de la pratique agricole, c'est-à-dire en grand, sur la fermentation en cuve, et dans les conditions normales de la fabrication de plusieurs vins de bonne qualité.

QUATRIÈME SECTION.

SUR LA VARIATION PROGRESSIVE DE LA CRÈME DE TARTRE DANS LE VIN.

Signalons maintenant quelques variations dans les proportions de l'acide tartrique, pendant le cours de la fabrication et de la conservation du vin.

I. *Période initiale de fermentation*. — L'acide tartrique, nous venons de le voir, diminue fréquemment dans les liqueurs vineuses, et dès la première quinzaine, par le fait de la précipitation du bitartrate de potasse, ce sel étant moins soluble dans une liqueur alcoolique que dans une liqueur aqueuse. Cette diminution a eu lieu, dès le début de nos expériences, toutes les fois que le moût renfermait, par litre, des quantités d'acide tartrique et de potasse capables de former plus de 5 à 6 grammes de bitartrate.

Mais cette proportion de 5 à 6 grammes ne représente

pas l'état final des vins. L'expérience le prouve, et la théorie permettait de le prévoir. En effet, ce poids répond une solubilité supérieure à celle que la crème de tartre présente dans l'eau alcoolisée, à la température des caves.

Si donc le vin récent renferme 5 à 6 grammes de bitartrate par litre, au lieu de 2 ou 3 grammes, chiffre qui correspond à la solubilité de ce sel à la température ordinaire dans l'eau alcoolisée, un tel excès paraît dû principalement à la température élevée du vin récent.

Cette température, en effet, est beaucoup plus élevée dans les cuves que dans les caves et peut atteindre jusqu'à 35 et 38 degrés, dans les cuves, en raison de la chaleur produite par la fermentation alcoolique.

Des phénomènes de sursaturation interviennent peut-être également pour produire cet excès de solubilité. Mais, en présence des cristaux de crème de tartre déjà formés, la sursaturation doit être de courte durée.

De même, la présence de l'acide carbonique, dont la liqueur vineuse est saturée dans les premiers moments, paraît être sans influence marquée sur la solubilité de la crème de tartre, d'après les expériences synthétiques que nous avons faites sur ce point.

II. *Période de refroidissement.* — Cet excès de la crème de tartre, dissoute dans le vin récent, se précipite peu à peu. En effet, la proportion d'acide tartrique, depuis la fin de la première période de fermentation jusqu'à celle du second mois de conservation, est tombée de 5 grammes à $2^{gr},4$ dans le vin de Formichon. A la fin du quatrième mois, cet acide était tombé de $3^{gr},7$ à $2^{gr},7$ dans le vin de Montmelas.

La potasse a diminué dans ces deux vins suivant une proportion équivalente. Au bout de deux mois, le Formichon renfermait des quantités d'acide tartrique et de potasse capables de former $3^{gr},1$ de bitartrate. Au bout de quatre mois, ces quantités dans le Montmelas s'élevaient à $3^{gr},4$.

La proportion d'alcool était d'ailleurs peu différente dans ces deux vins ($9^{cc},5$ par litre, Formichon; 10 centimètres cubes, Montmelas).

Les nombres graduellement décroissants qui expriment le poids de la crème de tartre, aux diverses époques de la conservation des vins étudiés, correspondent au refroidissement graduel de ces vins, lesquels se mettent peu à peu en équilibre de température avec les caves. En effet, les derniers nombres observés ne diffèrent pas d'une manière notable de la solubilité de la crème de tartre, à la température des caves, dans l'eau pure, additionnée de la même quantité d'alcool. C'est là, pour le dire en passant, un contrôle de l'exactitude des méthodes de dosage que nous employons.

Lorsque la crème de tartre, actuellement possible dans un vin, est ainsi ramenée à un chiffre voisin de 3 grammes par litre, elle a atteint le chiffre maximum que nous ayons trouvé dans tous les vins d'un an et plus. Le Formichon 1862, par exemple, renfermait $2^{gr},9$; le même vin de 1857 contenait $2^{gr},2$ par litre (1).

III. *Période de conservation.* — Amenée à ce terme, lequel varie d'ailleurs entre 2 et 3 grammes, suivant la température des caves et la richesse alcoolique des vins, la crème de tartre, ou plutôt l'acide tartrique, ne diminue plus que très-lentement dans les vins; mais cependant la diminution continue à s'effectuer dans la plupart des cas.

Cette dernière variation présente un caractère tout différent des précédentes, et se rattache à des conditions beaucoup plus délicates.

Nous signalerons les suivantes :

1° *Éthérification.* — Une partie de l'acide tartrique s'éthé-

(1) Nous ne parlons pas ici des vins plâtrés, que nous n'avons pas eu occasion d'étudier. Nous renverrons sur ce point aux travaux récents de M. Chancel, *Comptes rendus*, t. LX, et de MM. Buignet et Bussy, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 457; 1865.

rifie peu à peu et cesse de pouvoir être manifesté comme acide tartrique libre ou salin. Nous avons déjà insisté bien des fois sur cette éthérification. Elle peut faire disparaître jusqu'à un quart et même un tiers de l'acide tartrique, selon que le vin renferme 7,5 ou 10 centièmes d'alcool en poids.

2° *Maladies.* — Des fermentations spéciales peuvent détruire une portion de l'acide tartrique; mais c'est là un accident particulier aux vins malades.

3° *Collages.* — Les collages introduisent des sels calcaires qui précipitent une partie de l'acide tartrique. Cette cause de diminution est peu marquée, en général.

4° *Oxydation.* — Dans les tonneaux mêmes, et surtout pendant les soutirages, l'oxygène de l'air se dissout peu à peu dans le vin et détermine des phénomènes d'oxydation très-remarquables. Sans les développer ici, il suffira de dire que certains des produits oxydés forment avec le bitartrate de potasse et la matière colorante une laque insoluble qui se précipite peu à peu. Ce genre de composés se produit principalement pendant les oxydations lentes. Il est facile d'en reconnaître l'existence et les propriétés, en traitant par l'eau et par l'alcool le tartre brut.

C'est la même cause qui détermine dans les vins mis en bouteilles la formation des dépôts que chacun a pu voir. L'un de nous a déjà publié diverses observations sur ces dépôts. Ils contiennent en général du bitartrate de potasse et de la matière colorante, en partie mélangés mécaniquement, en partie combinés l'un avec l'autre. Le dépôt de ce bitartrate ne saurait d'ailleurs être attribué à un changement dans la température du vin. On sait en effet que le vin n'est mis en bouteilles qu'au bout d'une ou plusieurs années de conservation, c'est-à-dire après qu'il a eu le temps de se mettre en équilibre avec la température des caves.

CINQUIÈME SECTION.

RÉPARTITION DE L'ACIDE TARTRIQUE DANS LA GRAPPE.

Voici les faits que nous avons observés :

1. *Raisin noir des Miards, près Matour (Saône-et-Loire), octobre* 1863.

Le jus a été exprimé, les autres parties de la grappe ont été traitées par des quantités d'eau suffisantes pour dissoudre l'acide qu'elles renferment; enfin, ce liquide aqueux a été ramenée par l'évaporation à un volume convenable pour les dosages — Nous ferons remarquer que la coloration de pareils liquides rend les analyses assez difficiles.

I. *Grappe.*

PARTIES CONSTITUANTES.	POIDS	EAU.	MATIÈRE sèche.	ACIDITÉ totale (1).	ACIDE tartrique.	POTASSE.
Moût..........	765 gr	574 (2)	191	6,2 gr	3,0	D'après les dosages, cet alcali peut être regardé comme équivalent sensiblement à la moitié de l'acide tartrique, dans les diverses parties du raisin examiné.
Peaux (exprimées grossièrement)................	374	123	251	13,5	10,0	
Pepins..................	42	12	30	0,4	0,4	
Rafles (3)................	25	7	18	0,2	0,2	
Total.........	1206	716	490	20,3	13,6	

(1) Évaluée en acide tartrique, comme unité de comparaison.
(2) Malheureusement l'eau n'a pas été mesurée directement dans cette expérience, mais conclue des données fournies par divers essais analogues. Au contraire, l'eau des peaux, pepins, rafles, a été déterminée directement, c'est-à-dire en opérant par dessiccation à 100 degrés.
(3) Dans le raisin étudié, le poids des rafles était remarquablement petit.

D'après ces nombres :

1° Dans ce raisin, l'acide tartrique salin équivaut aux deux tiers de l'acide total actuellement libre. Mais il ne faudrait pas conclure de là que les deux tiers du poids des acides réels du raisin soient représentés par l'acide tartrique. En effet, il faut tenir compte des bases contenues dans le

raisin et surtout de la potasse. Or, elle équivaut à la moitié de l'acide tartrique; le poids total des acides libres ou salins doit être accru de cette proportion. On trouve alors que la moitié des acides réels de la grappe est représentée par de l'acide tartrique.

2° La répartition des acides entre les diverses parties de la grappe est digne d'intérêt.

Mais observons d'abord que les pepins et les rafles sont négligeables, la presque totalité des acides étant contenue dans le moût et dans les enveloppes. Attachons-nous à ces dernières parties.

Les enveloppes, autrement dit les peaux exprimées très-grossièrement, c'est-à-dire retenant une grande quantité de matière charnue, renferment les deux tiers de l'acide total; elles contiennent les trois quarts de l'acide tartrique. La proportion des acides contenus dans les peaux est donc ici à peu près double de celle que renferme le jus. On voit même que l'acide tartrique s'accumule de préférence dans les peaux, car elles retiennent trois fois autant d'acide tartrique que le jus; tandis que la proportion des autres acides (en tenant compte de la potasse) est double seulement.

Ces faits s'expliquent en admettant que les enveloppes et parties charnues du raisin analysé renfermaient une proportion considérable de bitartrate de potasse sous forme insoluble. C'est là une circonstance fort importante, et qui joue un grand rôle dans la fabrication des vins secondaires que l'on obtient en versant de l'eau sucrée sur les marcs, après une première pressurée, et en faisant fermenter une seconde fois.

Nous rappellerons d'ailleurs que M. Chancel a également insisté sur l'importance de cette circonstance dans ses études sur le plâtrage des vins du Midi (1).

---

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX; 1865.

2. *Savigny, pinot rouge commençant à tourner, 1er août 1864.*

On a eu soin cette fois de séparer soigneusement les parties charnues et l'enveloppe proprement dite, ce qui n'avait pas été fait dans l'expérience ci-dessus.

I. *Grappe.*

Jus	75
Chair	13
Peaux raclées	12
	100
Pepins	18
Rafles	5

Les pepins et les rafles ont été négligés dans les analyses suivantes.

II. *Grain.*

PARTIES DU GRAIN.	POIDS total.	EAU.	PARTIE fixe (à 110°)	COMPOSITION rapportée à la partie fixe seulement.
Jus	75	58,0	17,0	65
Chair	13	9,8	3,2	12
Peaux raclées	12	5,9	6,1	23
	100	73,7	26,3	100

III. *Acides et potasse du grain, rapportés au produit brut.*

PARTIES DU GRAIN.	POIDS total.	ACIDITÉ totale.	ACIDE tartrique.	POTASSE.
Jus	75	1,96	1,14	0,13
Chair	13	0,63	0,18	0,09
Peaux	12	0,33	0,22	0,08
	100	2,92	1,54	0,30

IV. *Acides du grain, rapportés à la matière sèche.*

PARTIES DE GRAIN.	POIDS total.	ACIDITÉ totale.	ACIDE tartrique.
Jus (matière sèche)............	65	7,5	4,35
Chair........................	12	2,3	0,65
Peaux........................	23	1,3	1,00
	100	11,1	6,00

Rappelons que ce raisin n'était pas tout à fait mûr.

1° L'acide tartrique de ce raisin équivaut à un peu plus de la moitié de l'acidité; il représente un peu moins de la moitié des acides réunis, si l'on tient compte de la partie saturée par la potasse.

2° En s'attachant à la répartition des acides entre les diverses parties du grain, on voit que les enveloppes et les parties charnues représentent un tiers de l'acidité totale, et renferment seulement le quart de l'acide tartrique.

La chair est la partie la plus acide, relativement à 100 parties de matières sèches. Elle renferme près de 20 centièmes d'acide; tandis que le jus en contient seulement 11 centièmes; et la peau, 6 centièmes;

L'acide tartrique, relativement à 100 parties de matière sèche, est un peu plus abondant dans le jus (6,7) que dans la chair (5,4) et surtout dans les peaux (4,4). Mais son poids absolu est ici beaucoup plus fort dans le jus que dans les autres parties.

La potasse, dans le jus, est loin d'être en proportion suffisante pour former du bitartrate avec tout l'acide tartrique, circonstance qui paraît due à l'absence de maturité du raisin.

Nous ne croyons devoir tirer aucune conclusion générale des résultats qui précèdent : la comparaison des deux séries d'analyses citées montre que les éléments de la grappe va-

rient, suivant les localités et l'époque de la récolte, dans une proportion considérable. Il faudrait multiplier davantage les essais pour arriver à des résultats généraux. Nous n'avons cité les analyses précédentes que pour servir d'exemple et de terme de comparaison.

SIXIÈME SECTION.

VARIATIONS DE L'ACIDE TARTRIQUE DANS LA VIGNE.

Nous nous bornerons à indiquer les résultats généraux d'une première série d'observations, faites en 1864, sur des vignes de pinot rouge, du château de Savigny (Bourgogne).

Au commencement de juillet, quand le grain apparaît, et dès qu'il présente un volume suffisant pour les analyses, l'acide tartrique a été trouvé principalement concentré dans le grain et dans la feuille. Le bois et les pétioles en contenaient beaucoup moins.

Cette concentration, et probablement aussi la formation même de l'acide, augmentent à mesure que le grain grossit. Vers la fin de juillet, on a trouvé la proportion d'acide tartrique dans la feuille quadruple de ce qu'elle était d'abord; l'écorce et les parties herbacées de la tige en contenaient relativement une moindre quantité.

Vers l'époque de la vendange, la proportion du bitartrate de potasse avait diminué dans les feuilles. Elles contenaient alors une proportion considérable de tartrate de chaux, que nous avons pu reconnaître, mais non doser exactement.

Enfin, après les vendanges, le tartrate de chaux lui-même a disparu.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE D'ISOMÉRIE;

PAR M. BERTHELOT.

Les corps isomères, c'est-à-dire formés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, peuvent être partagés en un certain nombre de classes ou groupes généraux. Dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* (t. II, p. 658), j'ai admis les divisions suivantes :

1° *Compositions équivalentes.* — Ce sont les corps qui n'offrent entre eux qu'une relation purement accidentelle : par exemple l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, et le dialdéhyde, $(C^4H^4O^2)^2$.

2° *Métamérie.* — Ce sont les corps formés par l'association de deux principes distincts, entre les formules desquels s'établit une compensation : par exemple l'éther méthylacétique, $C^2H^2(C^4H^4O^4)$, et l'éther éthylformique, $C^4H^4(C^2H^2O^4)$.

3° *Polymérie.* — Ce sont les corps formés par la réunion de plusieurs molécules en une seule : amylène $C^{10}H^{10}$, et diamylène $(C^{10}H^{10})^2$.

4° *Isomérie proprement dite.* — Ce sont les corps distincts par leurs propriétés, et qui conservent leurs différences en traversant certaines combinaisons, mais dont les propriétés résultent de l'arrangement intérieur de la molécule composée prise dans son ensemble, plutôt que de la diversité des générateurs qui ont pu lui donner naissance. Tels sont l'essence de térébenthine et l'essence de citron, les sucres, les acides tartriques symétriques, les deux genres d'éthylsulfates, etc.

5° *Isomérie physique.* — Ce sont les états différents d'un même corps, dont la diversité s'évanouit toutes les fois que le corps traverse une combinaison. Tels sont les effets dus à la surfusion, à la phosphorescence, etc.

A ces cinq classes je propose d'en ajouter une nouvelle : c'est la *kénomérie* (1), distincte de toutes les autres, quoique voisine de la métamérie. Elle répond aux faits suivants :

6° *Kénomérie.* — Deux composés distincts peuvent perdre, par l'effet de certaines décompositions, des groupes différents d'éléments, de façon à être ramenés à une composition identique : cependant les deux dérivés peuvent demeurer distincts par leurs propriétés physiques et chimiques.

Ils retiennent quelque chose de la structure des composés générateurs. Il semble que les édifices primitifs subsistent, mais avec des parties vides différentes, ce qui ramène leur composition à être identique, sans qu'il en soit de même de leur arrangement. Citons des exemples.

L'alcool d'une part, $C^4H^6O^2$, peut perdre 2 équivalents d'hydrogène et se changer en aldéhyde, $C^4H^4O^2$:

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2.$$

Le glycol, d'autre part, $C^4H^6O^4$, peut perdre 2 équivalents d'eau et se changer en éther glycolique (2), $C^4H^4O^2$:

$$C^4H^6O^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^2.$$

L'éther glycolique et l'aldéhyde sont isomères : leur composition est la même, mais leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent extrêmement. Voilà un cas très-net de kénomérie.

En voici un autre.

L'essence de térébenthine, ou plus exactement le térébenthène, peut se combiner avec l'acide chlorhydrique, et former, suivant les conditions, deux chlorhydrates distincts :

Un monochlorhydrate. . . . . . $C^{20}H^{16}HCl$
Et un dichlorhydrate . . . . $C^{20}H^{16}2HCl$

Dans aucun de ces corps, l'état moléculaire du térében-

(1) Κενόν, vide.
(2) Syn. oxyde d'éthylène.

thène ne subsiste (1). Il a été modifié profondément, au moment de l'acte de la combinaison, et il l'a été d'une manière différente dans les deux cas : car les deux corps ne sont pas transformables directement l'un dans l'autre.

Au monochlorhydrate répond une série monoatomique, qui en dérive :

Série camphénique.

Chlorhydrate........	$C^{20}H^{16}(HCl)$
Bromhydrate........	$C^{20}H^{16}(HBr)$
Hydrate............	$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$
Acétate............	$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$
Stéarate............	$C^{20}H^{16}(C^{36}H^{36}O^4)$

Au dichlorhydrate répond également une série diatomique, qui en dérive :

Série terpilénique.

Chlorhydrate........	$C^{20}H^{16}(2HCl)$
Bromhydrate........	$C^{20}H^{16}(2HBr)$
Hydrate............	$C^{20}H^{16}(2H^2O^2)$
Acétate............	$C^{20}H^{16}(2C^4H^4O^4)$?
Stéarate............	$C^{20}H^{16}(2C^{36}H^{36}O^4)$?

Ces relations générales entre les composés dérivés d'un seul et même carbure d'hydrogène ont été établies par mes expériences.

Or, si l'on décompose le chlorhydrate monoatomique, avec les précautions convenables pour ne pas en altérer l'état moléculaire (2), on obtient un carbure d'hydrogène cristallisé, le *camphène*, $C^{20}H^{16}$, apte à reproduire immédiatement les corps de la série dont il dérive. Il possède en quelque sorte la même structure moléculaire que le monochlorhydrate, sauf le vide laissé par l'élimination des éléments chlorhydriques.

---

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 496 et 541; 1862.

(2) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, loco citato.

Le chlorhydrate diatomique, décomposé avec des précautions analogues, fournit le *terpilène*, $C^{20}H^{16}$, qui offre les mêmes relations avec la série diatomique. Il possède en quelque sorte la même structure que le dichlorhydrate, sauf le vide laissé par l'élimination des éléments chlorhydriques.

L'isomérie du camphène et du terpilène s'explique donc aisément, mais à la condition de remonter aux séries dont ils dérivent, et spécialement à l'état moléculaire qui s'est produit au moment où ont pris naissance, aux dépens du térébenthène, les deux combinaisons chlorhydriques génératrices de ces séries. C'est cet état, déterminé sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et dans l'acte de la combinaison, qui tend à persister dans les dérivés consécutifs.

Les phénomènes que je viens de préciser par des exemples occupent une très-grande place en Chimie organique.

J'ajouterai qu'ils interviennent également en Chimie minérale. La plupart des faits relatifs à l'isomérie dans les corps simples, c'est-à-dire à ce que Berzélius désignait sous le nom d'*allotropie*, me paraissent s'expliquer par des considérations analogues, c'est-à-dire en invoquant une certaine permanence des propriétés des composés dans les éléments qui en sont dégagés.

Le fait ne me paraît pas douteux pour le soufre. Quiconque a comparé les soufres mous ou les soufres insolubles des diverses provenances, tels que ceux qui dérivent des polysulfures, des hyposulfites, du chlorure de soufre, etc., ne se refusera pas à admettre ma conclusion. Ces états divers et multiples sont corrélatifs avec la nature des combinaisons dont ils dérivent, ou, pour mieux dire, ils dépendent de deux ordres de causes, la nature des combinaisons génératrices et les conditions de leur décomposition.

Pour passer de l'état commun et définitivement stable de soufre octaédrique à ces états multiples qui participent déjà de l'arrangement intérieur des combinaisons, il fau-

drait dépenser une certaine quantité de travail. De là, mais en sens inverse, les dégagements de chaleur qui accompagnent la transformation du soufre mou en soufre cristallisable, d'après M. Regnault; celle du soufre insoluble en soufre octaédrique, d'après mes propres expériences (1).

J'ai trouvé d'ailleurs que ces dégagements de chaleur ne sont pas les mêmes pour les diverses variétés de soufre insoluble, pour le soufre insoluble des hyposulfites par exemple, et pour le soufre insoluble du chlorure, ce qui est conforme aux considérations précédentes.

En un mot, les divers états que le soufre présente, alors qu'il est extrait de ses combinaisons, me paraissent répondre à des phénomènes comparables à ceux de la kénomérie en Chimie organique.

Les mêmes considérations me semblent également applicables aux divers états du carbone. On sait en effet que le carbone extrait du charbon de bois purifié dégage plus de chaleur en brûlant que le diamant : d'où il suit que la transformation du diamant en charbon doit absorber de la chaleur.

Le carbone, en sortant de ses combinaisons sous forme de charbon, retient donc, comme le soufre, quelque chose de la structure de ces mêmes combinaisons. Son aspect physique le prouve déjà, ainsi que les propriétés calorifiques que je viens de rappeler.

Il en est de même du bore et du silicium, et d'autres corps simples encore. Leurs états multiples correspondent, selon moi, à la notion de la kénomérie.

---

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 214; 1859.

SUR LES MODIFICATIONS QUE LE FROMAGE SUBIT EN VIEILLISSANT;

PAR M. BRASSIER,
Aide-préparateur au laboratoire de Chimie agricole du Conservatoire des Arts et Métiers.

Lorsque le fromage récemment obtenu est placé dans un lieu dont la température se maintient entre 5 et 15 degrés, il subit peu à peu certaines modifications. D'abord sa surface est envahie par une abondante végétation cryptogamique; la masse caséeuse prend un aspect onctueux, en même temps qu'il s'y développe l'odeur et la saveur qui caractérisent le fromage fait dans lequel l'analyse indique de faibles quantités d'ammoniaque, des acides gras, de la leucine, enfin un principe âcre que Proust a signalé le premier. Au début, il y a nécessairement dans le fromage frais les éléments du lait, du caséum, du beurre, et même de la lactine que le pressurage n'a pas entièrement enlevée.

Il était intéressant de rechercher ce que deviennent ces divers principes pendant la fermentation caséique. La perte de poids que la matière éprouve par suite de cette fermentation et que la pratique a parfaitement constatée est-elle due à la destruction partielle ou totale de l'un ou de plusieurs de ces principes? Quels sont, en un mot, ceux qui résistent, ceux qui disparaissent? La matière grasse a-t-elle réellement augmenté pendant que le fromage vieillissait, ainsi qu'on l'a avancé récemment, en s'appuyant sur des expériences qui sont loin d'être à l'abri de toute critique? Telles sont les questions que j'ai cru devoir examiner en analysant le fromage à différentes époques, à commencer du moment où, coagulé et pressé, il avait été déposé dans le cellier.

La difficulté, on le comprend, consistait à préparer un fromage frais d'une constitution suffisamment homogène.

Voici comment on a procédé. Du lait de vache a été laissé en repos à la cave pendant vingt-quatre heures. La crème enlevée, on a fait agir la présure à la température de 35 degrés. Après la prise du caillé, on a favorisé l'écoulement du sérum; le coagulum, mis à égoutter sur une toile, a été soumis ensuite à une forte pression.

Le fromage avait alors une consistance ferme et sèche; on l'a divisé en 5 parties pesant chacune 300 grammes.

On a eu ainsi 5 fromages qu'on a moulés, sous la presse, dans des formes hémisphériques.

Le n° 1, examiné immédiatement, a donné la composition des fromages à leur entrée dans le cellier.

Les n°s 2 et 4 ont été placés à la cave sans addition de sel marin.

Les n°s 3 et 5 ont reçu avant d'être moulés 15 grammes de sel en poudre qu'on a répartis uniformément dans la pâte; ils pesaient alors 315 grammes : on les a placés à la cave comme les précédents.

Examen du fromage frais n° 1, pesant 300 grammes.

On en prit 2 parties A et B de 100 grammes chacune, et on les dessécha dans l'étuve de Darcet. La dessiccation fut achevée au bain de cire à 110 degrés.

	Poids après dessiccation.	au (par différence).
Portion A............	59,25	40,75
Portion B............	58,57	41,43

Les matières sèches ont été épuisées séparément par l'éther.

Après la volatilisation spontanée de l'éther, on lava la matière grasse à l'eau chaude, afin de la débarrasser des autres substances que l'éther avait pu dissoudre.

On décanta l'eau de lavage et l'on dessécha la matière grasse, qui avait l'apparence du beurre, en la plaçant pendant deux heures au bain de cire à 100 degrés.

Poids de la matière grasse.

A	$22^{gr},46$
B	$22^{gr},07$

Le fromage, privé de matières grasses, fut traité par l'eau chaude qui enleva la lactine; à cette solution on ajouta l'eau provenant du lavage du beurre. Les résidus de l'évaporation après dessiccation à 100 degrés pesaient :

Lactine et autres substances dissoutes par l'eau.

A	$2^{gr},28$
B	$2^{gr},10$

Le résidu du traitement du fromage par l'éther et l'eau a pesé, après dessiccation à 100 degrés,

A	$34^{gr},51$
B	$34^{gr},40$

La portion A brûlée a laissé $0^{gr},75$ de cendres représentant les sels insolubles du fromage, ce qui donne pour la matière organique considérée comme caséum :

A	$33^{gr},76$
B	$33^{gr},65$

Cette substance ne pouvait représenter du caséum que dans la supposition que les traitements successifs par l'éther et par l'eau eussent enlevé les dernières traces de beurre et de lactine; pour s'assurer qu'il en avait été ainsi, on a eu recours à un dosage d'azote dans le caséum B ($34^{gr},40$).

1 gramme de matière contenait :

Azote .... $0^{gr},1376$ (1)

Pour les $30^{gr},40$:

Azote .... $5^{gr},09$

(1) *Dosage de l'azote par la chaux sodée.*

I. Matière sèche (caséum impur)		1 gr
représentant :	Matière privée de cendres	0,978
	Fromage frais	2,702
Acide sulfurique		10cc

D'après MM. Dumas et Cahours, il entre dans 100 de caséum pur 16 d'azote. $5^{gr},09$ d'azote représentent par conséquent $32^{gr},07$ de caséum; l'excès $1^{gr},69$ est attribuable à de la matière grasse, et surtout à de la lactine que les traitements par l'éther et l'eau n'avaient pu enlever.

On a dosé l'ammoniaque dans le fromage frais par le procédé de M. Boussingault.

Dans 100 grammes de fromage, on a dosé :

Ammoniaque toute formée... $0^{gr},00154$ (1)

quantité tout à fait insignifiante.

En résumé, on a trouvé dans le fromage frais :

	A.	B.
	gr	gr
Caséum	32,08	32,07
Matières grasses	22,46	22,07
Lactine et autres substances dissoutes par l'eau.	3,97	3,68
Matières minérales insolubles	0,75	0,75
Eau et perte	40,75	41,43
	100,00	100,00

---

représentant :

Azote.......................... $0^{gr},175$

Titre de l'acide avant... 28,0 cc
» après... 5,4
Différence... 22,6 = Azote.. $0^{gr},1376$

II. Matière sèche.......................... $1^{gr},000$

Titre de l'acide avant... 28,0 cc
» après... 5,4
22,6 = Azote.. $0^{gr},1376$

(1) 50 grammes de fromage frais ont été délayés dans 250 centimètres cubes d'eau distillée, on a ajouté 2 grammes de magnésie, on a distillé, et l'on a déterminé la quantité d'ammoniaque contenue dans 100 centimètres cubes d'eau condensée.

Acide sulfurique 10^{cc} saturant : Ammoniaque...... $0^{gr},02125$

Titre de l'acide avant... 33,0 cc
» après... 31,8
Différence... 1,2 = Ammoniaque... $0^{gr},00077$

Le fromage entier pesant 300 grammes contenait (moyenne des deux analyses) :

	gr
Caséum	96,21
Beurre	66,78
Lactine et autres substances solubles	11,46
Sels insolubles	2,25
Eau et perte	123,30
	300,00
Azote total	15,27
Ammoniaque toute formée	0,0046

Les quatre fromages placés au mois de juin 1864 dans une cave du Conservatoire des Arts et Métiers, sous des cloches en gaze métallique, n'ont pas tardé à se couvrir de moisissures. Deux d'entre eux, les nos 2 et 3, ont été retirés au bout de deux mois. Leur aspect avait complétement changé; ils étaient couverts de végétations cryptogamiques blanches et soyeuses, verdâtres ou rougeâtres par places. Intérieurement, leur pâte était d'un gris jaunâtre, d'apparence grasse, de consistance molle; leur odeur assez forte rappelait celle du bon roquefort.

Le n° 2 n'avait pas été salé; le n° 3 l'avait été. On les a analysés en suivant, sauf quelques modifications, la marche décrite précédemment. Comme il avait dû se développer des acides gras volatils et certainement des principes odorants, on recherchа si, pendant la dessiccation à 110 degrés opérée pour doser l'eau, les principes volatils éliminés pouvaient affecter l'exactitude du résultat. L'épreuve (1) faite sur un

(1) L'expérience a porté sur le fromage salé âgé de six mois. On en a introduit environ 25 grammes dans un petit appareil distillatoire, et l'on a élevé la température jusqu'à 110 degrés. On a recueilli environ 5 centimètres cubes de liquide condensé, légèrement opalin, d'une odeur piquante et caractéristique; sa réaction était fortement ammoniacale. Il n'y a point eu apparition d'acides gras volatils, du moins en quantité appréciable; quant à l'ammoniaque contenue dans le produit distillé, elle n'était pas en proportion assez considérable pour affecter notablement l'exactitude du dosage de l'eau.

vieux fromage a montré qu'il n'en était pas ainsi, et l'on a pu appliquer à l'analyse des fromages *faits* le procédé employé dans l'examen du fromage frais pour le dosage de l'eau.

Il y avait en outre à chercher à apprécier la quantité de leucine que l'on sait se former dans la fermentation caséique. En conséquence, le traitement du fromage par l'éther fut suivi d'un traitement par l'alcool, cette substance dissolvant la leucine. Par l'évaporation de la dissolution alcoolique on obtint, en effet, des cristaux nacrés de leucine; ces cristaux n'étaient pas purs : l'alcool avait dû dissoudre des sels ammoniacaux, des produits dérivés de la lactine, des traces d'acides gras. Mais parmi ces diverses substances, la leucine et l'ammoniaque seules sont azotées. En dosant l'azote total et l'ammoniaque, on avait par différence l'azote entrant dans la constitution de la leucine. Telle est la marche qu'on a suivie pour déterminer la proportion de cette substance qui se forme aux dépens du caséum pendant le séjour du fromage dans le cellier.

Examen du fromage non salé n° 2, ayant passé deux mois à la cave (juin-août 1864).

Poids initial.................	300
Poids à sa sortie de la cave....	232
En deux mois, perte....	68

116 grammes de ce fromage ont été desséchés à l'étuve de Darcet, puis au bain de cire à 110 degrés.

Poids de la matière sèche....	84 grammes.
Eau et principes volatils.....	32 »

La matière sèche traitée par l'éther a abandonné à ce dissolvant des matières grasses ayant encore l'apparence du beurre, mais dont le point de fusion était très-notablement supérieur.

Ces matières présentaient une réaction acide prononcée. Elles pesaient, après dessiccation au bain-marie, $28^{gr},155$.

Le résidu du traitement par l'éther épuisé par l'alcool à 36 degrés fournit après évaporation du dissolvant des cristaux nacrés de leucine, mêlés de corps colorés en jaune, et pesant après dessiccation au bain-marie $10^{gr},59$.

Il s'agissait de doser dans ces matières : l'azote total, l'azote constituant de l'ammoniaque, afin d'avoir par différence l'azote constituant la leucine.

1 gramme des matières solubles dans l'alcool a donné :

Azote........................	gr 0,0837 (1)

Pour $10^{gr},59$ de matières :

Azote........................	0,886

Dans $0^{gr},8$ de matières, on a dosé :

Ammoniaque....................	0,02967 (2)
Soit azote....................	0,02443

Pour $10^{gr},50$ de matières :

Azote constituant de l'ammoniaque...	0,323

---

(1) *Dosage d'azote par la chaux sodée.*

Acide sulfurique 10^{cc} = Azote...........		gr 0,175
Matière............................		1,000
Titre de l'acide avant....	cc 27,8	
» après....	14,5	
Différence...	13,3 = Azote....	$0^{gr},0837$

(2) *Dosage de l'ammoniaque.*

Matière....................	gr 0,8
Magnésie....................	1,0
Eau........................	500^{cc}
Acide sulfurique... 10^{cc} = Ammoniaque...	$0^{gr},02125$
1re prise 75^{cc}. Titre de l'acide avant....	cc 27,0
» après....	0,0
Différence...	27,0
2e prise 75^{cc}. Titre de l'acide avant....	27,0
» après....	19,5
Différence...	7,5

On a ainsi :

Dans $10^{gr},59$ de matières dissoutes par l'alcool :

	gr
Azote total........................	0,886
Azote à l'état d'ammoniaque........	0,323
Azote constituant leucine.......	0,563

La composition de la leucine étant représentée par

$C^{12}H^{13}AzO^{4}$,

on en déduit :

	gr
Leucine correspondant à $0^{gr},563$ d'azote........	5,839
Sels ammoniacaux et matières non azotées solubles dans l'alcool..........................	4,751
	10,590

Le fromage épuisé par l'éther et l'alcool pesait, après dessiccation à 100 degrés, $43^{gr},72$.

Ce nombre représentait de la caséine et des sels insolubles, dont la proportion a été déterminée dans le fromage frais.

	gr
En retranchant du poids (caséum et sels).....	43,720
le poids des sels insolubles...........	1,125
on obtint, poids du caséum.......	42,595

Il était possible d'apprécier la pureté de cette substance à l'aide d'un dosage d'azote. En effet, l'azote total contenu

---

3e prise 75^{cc}. Titre de l'acide avant....	27,0
» après....	24,5
Différence...	2,5
4e prise 75^{cc}. Titre de l'acide avant....	27,0
» après....	26,3
Différence...	0,7

cc	gr
27,0 = Ammoniaque...........	0,02125
10,7 = Ammoniaque...........	0,00842
Ammoniaque totale....	0,02967

dans le fromage n° 2 retranché de l'azote constituant de la leucine + l'azote à l'état d'ammoniaque, donne, par différence, l'azote appartenant au caséum.

On á procédé au dosage d'azote en opérant sur 1gr,055 de fromage.

1gr,055 (1) ont donné :

	gr
Azote	0,0725

Pour 116 grammes :

Azote	7,971

L'ammoniaque dosée comme précédemment a donné :

Fromage n° 2 (croûte et pâte prises proportionnellement), 4 grammes.

	gr
Ammoniaque trouvée................	0,03187 (2)

Dans 116 grammes de fromage :

Ammoniaque toute formée............	0,923

---

(1) *Dosage d'azote par la chaux sodée.*

Matière......................			1gr,055
Acide sulfurique...	10cc = Azote..........		0gr,175
Titre de l'acide avant....	28cc,6		
» après....	16,2		
Différence...	12,4 = Azote....		0gr,0725

(2) *Dosage de l'ammoniaque.*

	gr
Fromage......................	4,0
Magnésie.....................	2,0
Eau	1lit

Acide sulfurique... 10cc = Ammoniaque... 0gr,02125

	cc
1re prise 100cc. Titre de l'acide avant....	33,3
» après....	9,7
Différence...	23,6
2e prise 100cc. Titre de l'acide avant....	33,3
» après....	21,1
Différence...	12,2

En résumé, dans 116 grammes de fromage n° 2, il y avait :

		gr
Azote total		7,971
Azote constituant leucine	0gr,563	1,323
Azote constituant ammoniaque	0gr,760	
Azote constituant caséum		6,648

6gr,648 d'azote représentent caséum 41gr,55
Or, le résidu du traitement par l'alcool et l'éther, défalcation faite du poids des cendres, pesait 42gr,595
On a, substances non azotées 1gr,045
consistant en matières grasses et autres que les lavages à l'alcool et à l'éther n'ont point enlevées.

En somme, le fromage n° 2 présentait la composition suivante :

	Pour 116 gr.	Pour 232 gr.
	gr	gr
Caséum	41,55	81,10
Matières grasses	28,155	56,31
Leucine } dissoutes par l'alcool.	5,839	11,678
Autres substances } dissoutes par l'alcool.	4,751	9,502
Sels insolubles	1,125	2,25
Ammoniaque	0,923	1,846
Eau, matières non dosées	33,657	67,304
	116,000	232,000

3e prise 100cc. Titre de l'acide avant.... 33,3
» après.... 28,8
Différence... 4,5

4e prise 100cc. Titre de l'acide avant.... 33,3
» après.... 31,0
Différence... 2,3

5e prise 100cc. Titre de l'acide avant.... 33,3
» après.... 32,0
Différence... 1,3

$$\text{Ammoniaque} = \frac{0{,}02125 \times 44^{cc},9}{33^{cc},3} = 0^{gr},03187.$$

Pendant les deux mois passés à la cave, le fromage n° 2 s'est profondément modifié ; il a perdu une forte proportion d'eau, les matières fixes ont diminué de poids, et cette diminution est due principalement à la disparition d'une certaine quantité de matière grasse.

Analyse du fromage salé n° 3, âgé de deux mois (juin-août 1864).

Ce fromage, à l'état frais, avait reçu 15 grammes de sel marin.

Il pesait alors	315	grammes.
A sa sortie de la cave son poids était.	236	»
En deux mois il avait perdu..	79	»

Extérieurement, il ne se distinguait du fromage n° 2 que par un moindre développement de la végétation cryptogamique ; sa saveur, son odeur, n'en différaient en rien.

Il a été divisé en deux portions pesant chacune 118 grammes.

L'une d'elles a donné à l'analyse :

	gr
Caséum, etc	38,415
Leucine et autres substances dissoutes par l'alcool...	7,875
Matières grasses	28,005
Substances minérales	7,765
Eau et matières non dosées	35,940
	118,000

Le caséum obtenu comme résidu du traitement du fromage par l'alcool et l'éther pouvait retenir des substances étrangères. Pour s'assurer de sa pureté, on a suivi le procédé décrit dans l'analyse du fromage n° 2, c'est-à-dire qu'on a dosé dans le fromage salé : 1° l'azote total ; 2° l'azote constituant la leucine ; 3° l'azote constituant de l'ammoniaque.

Par différence, on obtient l'azote formant du caséum.

L'azote total dosé dans le fromage salé n° 3 a donné :

Pour $0^{gr},5$ fromage, azote...... $0^{gr},031$ (1)
Pour 118 grammes, azote...... $7^{gr},316$

2 grammes de fromage contenaient :

Ammoniaque toute formée.......... ... $0^{gr},01205$ (2)

Pour 118 grammes :

Ammoniaque toute formée............. 0,7109

Pour 118 grammes :

Azote à l'état d'ammoniaque toute formée. 0,585

Dans l'analyse du fromage n° 2, on a vu que $10^{gr},59$ de matières solubles dans l'alcool contenaient $5^{gr},839$ leucine, soit azote $0^{gr},563$. Les matières solubles dans l'alcool du fromage n° 3, ayant été obtenues par le même procédé,

---

(1) *Dosage d'azote par la chaux sodée.*

Matière..................... $0^{gr},5$

Acide sulfurique... 10^{cc} = Azote.......... $0^{gr},175$

Titre de l'acide avant.... $28^{cc},7$
» après.... 23,6

Différence... 5,1 = Azote.... $0^{gr},031$

(2) *Dosage de l'ammoniaque.*

Matière..................... $2^{gr},0$
Magnésie.................... 1,0
Eau......................... 300^{cc}

Acide sulfurique... 10^{cc} = Ammoniaque... $0^{gr},02125$

1re prise 100^{cc}. Titre de l'acide avant.... $32^{cc},8$
» après.... 14,5

Différence... 18,3

2e prise 100^{cc}. Titre de l'acide avant.... 32,8
» après.... 32,5

Différence... 0,3

$$\text{Ammoniaque} = \frac{0,02125 \times 18^{cc},6}{32^{cc},8} = 0^{gr},01205.$$

devaient contenir pour 7gr,875 :

	gr
Leucine	4,342
Soit azote	0,423

Dans 118 grammes de fromage salé, il y avait :

		gr
Azote total		7,316
Azote constituant leucine	0gr,423	1,008
Azote constituant ammoniaque	0gr,585	
Azote constituant caséum		6,308

La caséine renfermant 16 pour 100 d'azote, on trouve que 6gr,308 d'azote représentent 39gr,30 de caséum.

Le caséum dosé directement pesait 38gr,415 : l'erreur en plus (0gr,885) peut être négligée.

Le fromage n° 3 salé présentait, après deux mois de séjour à la cave, la composition suivante :

	Pour 118 gr.	Pour 236 gr.
	gr	gr
Caséum	39,30	78,60
Matières grasses	28,005	56,01
Leucine (dissoutes dans l'alcool)	4,342	8,684
Autres substances (dissoutes dans l'alcool)	3,533	7,066
Sel marin et autres sels	7,765	15,53
Ammoniaque	0,711	1,422
Eau, substances non dosées	34,344	68,688
	118,000	236,000
Azote total	7,316	14,632

Si nous comparons maintenant la composition du fromage salé n° 3, après un séjour de deux mois au cellier, à celle qu'il présentait à son entrée en cave, nous pourrons tirer de ce rapprochement quelques conclusions qui s'appliqueront aussi au fromage n° 2 analysé précédemment.

Les fromages abandonnés à la cave ont subi une forte diminution de poids. Cette diminution est attribuable :

1° A la disparition d'une certaine quantité d'eau ;

2° A la disparition d'une certaine quantité de matières grasses;

3° A la dispersion d'une fraction de l'ammoniaque formée aux dépens du caséum qui s'est de plus transformé partiellement en leucine.

Les fromages n° 2 (non salé) et 3 (salé) à leur entrée en cave contenaient :

	Matières grasses.
N° 2 non salé	66gr,78
N° 3 salé	66gr,78

A leur sortie, deux mois après, ils renfermaient :

	Matières grasses.	Perte.
N° 2 non salé	56gr,31	10gr,47
N° 3 salé	56gr,01	10gr,77

En somme, il n'y a pas eu production de corps gras sous l'influence du développement des mycodermes.

La première série des expériences entreprises sur la fermentation caséique nous a prouvé que la matière grasse diminue très-sensiblement dans le fromage abandonné à lui-même; il était intéressant de savoir si cette diminution est progressive et en rapport avec la durée de cette fermentation. Dans ce but, on avait conservé deux fromages au cellier, les nos 4 et 5; ce dernier avait reçu 15 grammes de sel lors de sa fabrication.

Ces fromages retirés de la cave après quatre mois de séjour (juin-octobre 1864), ont été analysés à l'aide des procédés qui nous ont servi dans l'examen des fromages nos 2 et 3.

Extérieurement, la végétation cryptogamique a diminué de vigueur. Des moisissures rougeâtres couvrent les deux fromages : à l'intérieur leur aspect s'est modifié, surtout près de la surface; le caséum est devenu d'un gris foncé, noirâtre par places; l'odeur et la saveur de la pâte sont plus fortes que celles constatées dans les fromages âgés de deux mois.

Examen du fromage non salé n° 4, âgé de quatre mois (juin-octobre 1864).

Poids initial	300	grammes.
Au bout de quatre mois de séjour à la cave.	214	»
Perte	86	»

On opère sur la moitié du fromage (107 grammes).

107 grammes de fromage desséchés à l'étuve de Darcet, puis au bain de cire à 110 degrés, ont donné :

Matière sèche	66gr,40
Eau et produits volatils	30gr,60

La matière épuisée par l'éther a donné :

Matière grasse	23gr,46

La matière grasse, d'un jaune foncé, d'une réaction acide, possédait un point de fusion assez élevé.

Le fromage, après le traitement par l'éther, a été épuisé par l'alcool. On a obtenu des cristaux de leucine par l'évaporation du dissolvant.

Les matières dissoutes par l'alcool pesaient, après dessiccation à 100 degrés, 9gr,335.

Enfin le résidu des traitements par l'éther et l'alcool pesait, après dessiccation au bain-marie et défalcation faite des sels insolubles, 42gr,505.

Ce résidu était formé de caséum qui paraissait profondément altéré. Pour se faire une idée de sa composition, on a dosé l'azote et l'ammoniaque dans le fromage en nature.

0gr,5 de fromage ont donné :

Azote	0gr,0288

Pour 107 grammes :

Azote	6gr,1632

(1) *Dosage d'azote par la chaux sodée.*

Matière			0gr,5
Acide sulfurique...	10cc = Azote		0gr,175
Titre de l'acide avant....	29cc,3		
» après....	14,8		
Différence ..	14,5 = Azote..		0gr,0288

Dans $2^{gr},25$ de fromage on a dosé :

Ammoniaque . . . . $0^{gr},02042$ (1)

Pour 107 grammes :

Ammoniaque . . . . $0^{gr},975$

Dans la première série d'expériences on a dosé la leucine contenue dans les matières solubles dans l'alcool. On a vu que dans $10^{gr},59$ de matières dissoutes par l'alcool il y avait $5^{gr},839$ de leucine. Partant de ce fait, on peut admettre que dans $9^{gr},335$ de substances solubles dans l'alcool, il y a $5^{gr},144$ de leucine contenant $0^{gr},496$ d'azote.

Dans 107 grammes de fromage n° 4, âgé de quatre mois, on a dosé :

		gr
Azote total		6,163
Azote de la leucine	$0^{gr},496$	1,251
Azote de l'ammoniaque . . .	$0^{gr},755$	
Azote de la caséine		5,912

$5^{gr},912$ d'azote représentent $36^{gr},95$ de caséum ; or

(1) *Dosage de l'ammoniaque.*

	gr
Matière	2,25
Magnésie	2,00
Eau	500^{cc}

Acide sulfurique . . . 10^{cc} = Ammoniaque . . . $0^{gr},02125$

		cc
1re prise 100^{cc}.	Titre de l'acide avant	33,5
»	après	2,8
	Différence . . .	30,7
2e prise 100^{cc}.	Titre de l'acide avant	33,5
»	après	32,0
	Différence . . .	1,5
3e prise 100^{cc}.	Titre de l'acide avant	33,5
»	après	33,5
	Différence . .	00,0

$$\frac{0,02125 \times 32^{cc},2}{33^{cc},5} = \text{Ammoniaque} \ldots\ 0^{gr},02042.$$

l'expérience a donné $42^{gr},505$ de caséum altéré : il faut admettre que le produit obtenu après l'épuisement du fromage par l'éther et l'alcool renferme, outre le caséum, une proportion assez considérable de substances non azotées, parmi lesquelles figure nécessairement la cellulose produite par les végétaux cryptogamiques.

En résumé, il y avait dans le fromage n° 4, âgé de quatre mois :

	Pour 107 gr.	Pour 214 gr.
	gr	gr
Caséum et substances indéterminées	42,505	85,01
Matières grasses	23,46	46,92
Leucine (dissoutes par l'alcool)	5,144	10,288
Autres substances (dissoutes par l'alcool)	4,191	8,382
Sels insolubles	1,125	2,25
Ammoniaque	0,975	1,95
Eau et substances non dosées	29,60	59,20
	107,00	214,00

	Matières grasses.
	gr
Fromage frais non salé	66,78
Fromage ayant séjourné deux mois dans la cave.	56,31
Fromage ayant séjourné quatre mois dans la cave.	46,92

Ces nombres indiquent qu'un séjour plus prolongé dans le cellier a eu pour résultat une diminution progressive de la matière grasse contenue dans le fromage.

Examen du fromage salé n° 5, âgé de quatre mois (juin-octobre 1864).

Poids initial	315	grammes.
A sa sortie de la cave	239	»
Perte en 4 mois	76	»

On a pris une moitié pesant $119^{gr},5$.

Cette portion a donné à l'analyse les résultats sui-

vants (1) :

	gr
Caséum et substances indéterminées	40,05
Matières grasses	20,25
Leucine et autres substances dissoutes par l'alcool	9,14
Matières minérales totales	8,375
Eau et produits volatils	41,685
	119,500

0gr,5 de fromage ont donné :

Azote........................ 0gr,0288 (2)

Pour 119gr,5 :

Azote........................ 6,88

2 grammes de fromage contenaient :

Ammoniaque toute formée....... 0,0140

Pour 119gr,5 :

Ammoniaque.................. 0,8375

En calculant la proportion de leucine contenue dans les matières dissoutes par l'alcool d'après les données obtenues précédemment, on trouve que dans 119gr,5 de fromage il y

(1) 119gr,5 de fromage desséchés à l'étuve de Darcet, puis au bain de cire à 110 degrés, ont donné :

Matière sèche.................. 78gr,50

78gr,5 épuisés par l'éther ont fourni :

Matières grasses................ 20gr,25

En épuisant par l'alcool le résidu du traitement par l'éther, on a obtenu :

Matières solubles dans l'alcool..... 9gr,14

La matière insoluble dans l'éther et l'alcool pesait :

	gr
Après dessiccation à 100 degrés	48,425
Incinérée, cette matière a laissé, cendres	8,375
Caséum, etc. (par différence)	40,05

(2) On a considéré ce fromage comme contenant la même quantité d'azote que le fromage n° 4.

avait :

Azote total			6gr,880
Azote constituant leucine	0gr,486	} 1,175	
Azote constituant ammoniaque	0gr,689		
Azote constituant caséum			5,605

Le fromage salé n° 4, après quatre mois de séjour à la cave, était formé de :

	Pour 119gr,5.	Pour 239gr.
	gr	gr
Caséum et substances indéterminées	40,05	80,10
Matières grasses	20,25	40,50
Leucine et substances solubles dans l'alcool.	9,14	18,28
Sel marin et autres sels	8,375	16,75
Ammoniaque	0,837	1,67
Eau et substances non dosées	40,848	81,69
	119,500	239,00
Azote total	6,88	13,76

Quoique la composition de ce fromage soit notablement différente de celle du fromage non salé et de même âge, elle confirme une fois de plus le fait qu'il n'y a point pendant la durée de la fermentation caséique accroissement de matières grasses, mais bien au contraire destruction d'une partie des corps gras préexistant dans le fromage frais. Enfin, la diminution de la matière grasse paraîtrait en rapport avec la durée de la fermentation. Tandis que la matière grasse diminue, le caséum se transforme et s'altère; il y a production d'ammoniaque qui contribue à donner au fromage *fait* sa saveur piquante, et concourt activement au développement des mycodermes.

Fromage âgé de sept mois.

Le fromage salé n° 5 âgé de quatre mois pesait 239 grammes. On a vu qu'on l'avait partagé en deux parties égales, pesant chacune 119gr,5. Une de ces parties avait été soumise à l'analyse au mois d'octobre 1864; l'autre moitié a été mise à cette même époque dans un bocal fermé par un cou-

vercle en liége, et elle est restée jusqu'au mois de janvier 1865 exposée ainsi à l'influence de l'air. Le fromage a subi encore des modifications dans son aspect. La pâte, devenue plus foncée, répandait une odeur extrêmement forte sans avoir rien de désagréable. La croûte avait augmenté d'épaisseur.

Pour apprécier les modifications subies par le fromage alors âgé de sept mois, nous l'avons examiné par les moyens précédemment employés.

	gr
Au mois d'octobre 1864, cette moitié du fromage n° 5 pesait	116,5
Au mois de février 1864	108,0
Elle avait perdu	8,5

Ce fromage était formé de deux zones distinctes.

La partie centrale, d'un jaune grisâtre clair, avait peu changé l'aspect qu'elle avait dans le fromage n° 5. La partie voisine de la surface, noire, molle, d'une saveur âcre et brûlante, était profondément altérée.

On a séparé ces deux parties :

La pâte brune et la croûte adhérente pesaient.	63 grammes	A
La pâte intérieure, de couleur claire, pesait...	45 »	B

On les a analysées séparément.

Analyse du fromage salé n° 5, âgé de sept mois (partie brune A, pesant 63 grammes).

10 grammes de pâte ont été desséchés à l'étuve de Darcet, puis au bain de cire à 110 degrés.

	gr
Poids de la matière sèche	7,10
Eau et produits volatils par différence	2,90

La matière sèche, traitée par l'éther, a fourni :

Matière grasse desséchée à 100 degrés..... 1gr,55

Le résidu du traitement par l'éther repris par l'alcool a abandonné à ce dissolvant :

Leucine et autres substances........... 1gr,69

Enfin les matières insolubles dans l'éther et l'alcool pesaient, après dessiccation au bain de cire à 100 degrés, $3^{gr},94$; incinérées, ces matières ont laissé : cendres, $0^{gr},76$.

1 gramme de pâte brune a fourni :

	gr
Azote	0,0407 (1)

Pour 63 grammes :

Azote	2,564

2 grammes de matière A ont donné :

Ammoniaque	0,03263 (2)

Pour 63 grammes :

Ammoniaque	0,02784

Pour 63 grammes :

Azote constituant de l'ammoniaque	0,846

---

(1) *Dosage d'azote par la chaux sodée.*

Matière .... $1^{gr},0$

Acide sulfurique... 10^{cc} = Azote......... $0^{gr},175$

		cc
Titre de l'acide	avant....	27,9
»	après...	21,4
	Différence...	6,5 = Azote ... $0^{gr},0407$

(2) *Dosage de l'ammoniaque.*

	gr
Matière	2,0
Magnésie	1,0
Eau	250^{cc}

		cc
1re prise 75^{cc}.	Titre avant.....	26,5
	» après.....	00,0
	Différence...	26,5
2e prise 75^{cc}.	Titre avant.....	26,5
	» après.....	17,0
	Différence...	9,5
3e prise 75^{cc}.	Titre avant....	26,5
	» après.....	21,8
	Différence...	4,7

$\frac{0,02125 \times 40^{cc},7}{26^{cc},5} = 0^{gr},03263$ ammoniaque.

Ainsi, dans 63 grammes de matière A, on a dosé :

	gr
Azote total	2,564
Azote constituant de l'ammoniaque	0,846
Azote constituant leucine et caséum	1,718

A la seule inspection de ces nombres, il est facile de remarquer que la quantité d'azote constituant de la leucine et du caséum est loin d'être en rapport avec le poids des matières solubles dans l'alcool en partie formées de leucine, et avec celui des matières insolubles dans l'éther et l'alcool, matières considérées comme caséine, et dont la proportion s'élève à 3gr,18 pour 10 grammes de fromage, soit 20gr,03 pour 63 grammes de matière brune A. Il y a par conséquent à signaler la présence de matières non azotées de nature indéterminée, parmi lesquelles on peut probablement citer la cellulose apparue pendant la végétation mycodermique.

Quoi qu'il en soit, la composition des matières brunes A peut se représenter par :

	gr
Caséum et substances non azotées indéterminées	20,03
Matières grasses	9,76
Leucine et principes solubles dans l'alcool	10,64
Sel marin et autres sels	4,83
Ammoniaque toute formée	1,03
Eau et substances volatiles	16,71
	63,00
Azote total	2,56

Analyse de la partie B *du fromage salé n° 5, âgé de sept mois.* (Cette partie B pesait 45 grammes.)

Poids de la pâte. — 7gr,7 de pâte desséchés à l'étuve de Darcet et au bain de cire à 110 degrés ont donné :

Matière sèche 5gr,66

La matière sèche épuisée par l'éther a fourni :

Matières grasses 1gr,73

Ces matières grasses et celles fournies par la pâte brune A avaient l'aspect du beurre, mais un point de fusion plus élevé.

La matière B épuisée par l'alcool a donné :

Matières solubles dans l'alcool desséchées à 100 degrés.. 1gr,04

Les substances insolubles dans l'éther et l'alcool pesaient :

Après dessiccation à 100 degrés.....	gr 2,89

Incinérées, elles ont donné :

Cendres........................	0,58
Poids du caséum par différence.....	2,31

Le caséum desséché se présentait sous l'apparence de poudre légèrement jaunâtre.

1 gramme de matière B a donné :

Azote................................	gr 0,0608 (1)

Pour 45 grammes :

Azote................................	2,736

2 grammes de matière B contenaient :

Ammoniaque..........................	0,02606 (2)

Pour 45 grammes :

Ammoniaque..........................	0,58635

---

(1) *Dosage d'azote par la chaux sodée.*

Matière B....................		1gr,0
Acide sulfurique...	10cc = Azote...	0gr,175
Titre de l'acide avant....	cc 27,9	
» après....	18,2	
Différence...	9,7 = Azote....	0gr,0608

(2) *Dosage de l'ammoniaque.*

Matière B....................	gr 2,0
Magnésie....................	1,0
Eau........................	250cc

En somme, il y avait dans 45 grammes de pâte B :

	gr
Caséum	13,50
Leucine et substances solubles dans l'alcool	6,07
Matières grasses	10,11
Sel marin et autres	3,42
Ammoniaque	0,58
Eau et principes volatils	11,32
	45,00
Azote total	2,73

Les deux parties, pesant ensemble 108 grammes, étaient formées de :

	Partie A.	Partie B.	
Caséum et substances indéterminées	20,03	13,50	33,53
Leucine et substances solubles dans l'alcool	10,64	6,07	16,71
Matières grasses	9,76	10,11	19,87
Sel marin et autres sels	4,83	3,42	8,25
Ammoniaque toute formée	1,03	0,58	1,61
Eau et principes volatils	16,71	11,32	28,03
	63,00	45,00	108,00

1re prise 75cc. 10cc d'acide sulfurique saturés = Ammoniaque. 0gr,02125

		cc
on ajoute 10cc d'acide.	Titre avant....	26,5
	» après....	24,9
	Différence...	1,6
2e prise 75cc.	Titre de l'acide avant....	26,5
	» après....	22,1
	Différence...	4,4
3e prise 75cc.	Titre de l'acide avant....	26,5
	» après....	26,5
	Différence...	00,0

$$\frac{0{,}02125 \times 32^{cc}{,}5}{26^{cc}{,}5} = \text{Ammoniaque... } 0^{gr}{,}02606.$$

108 grammes représentent la moitié du fromage n° 5, à l'âge de quatre mois (1).

En finissant nous rassemblerons en un tableau tous les résultats obtenus dans les trois séries d'expériences :

	FROMAGES					
	frais.	DE 2 MOIS		DE 4 MOIS		DE 7 MOIS, salé.
		non salé.	salé.	non salé.	salé.	
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Caséum.	96,21	83,10	78,60	85,01	80,10	67,06
Lactine........ ...	11,46	"	"	"	"	"
Leucine et principes solubles dans l'alcool	"	21,18	15,75	18,67	18,28	33,42
Matières grasses....	66,78	56,31	56,01	46,92	40,50	39,74
Sels insolubles.....	2,25	2,25	"	2,25	"	"
Sel marin et autres sels.......... ...	"	"	15,53	"	16,75	16,50
Ammoniaque.......	traces	1,846	1,422	1,95	1,675	3,22
Eau et principes volatils.	123,00	67,304	68,688	59,20	81,695	56,06
	300,00	232,00	236,00	214,00	239,00	216,00
Azote total.........	15,27	15,942	14,632	12,326	13,76	10,58

(1) Pour saisir plus facilement les changements survenus depuis le mois d'octobre, il faut doubler ce nombre, afin de comparer la constitution du fromage à trois mois de distance : c'est ce que l'on a fait dans le tableau, où l'on a résumé l'état du fromage aux différents âges.

LES MINES DE SEL GEMME DE STASSFURT (PRUSSE);

PAR M. F. BISCHOF,
Conseiller royal des Mines, Directeur de la Mine prussienne.

TRADUIT DE L'ALLEMAND,
PAR M. L. JOULIN,
Commissaire des Poudres.

I. — ÉTENDUE DES GISEMENTS DE SEL GEMME DANS LE BASSIN NORD DE L'ALLEMAGNE.

La moitié méridionale du grand bassin nord de l'Allemagne a été de tout temps signalée comme renfermant de riches amas de sèl gemme. Entourée de montagnes de formation plus ancienne, elle est divisée par la chaîne du Harz en deux bassins, le *bassin de Thuringe* et celui *de Magdebourg-Halberstadt*, dont les axes parallèles au Harz ont une direction nord-ouest. Ces deux bassins sont remplis de grès bigarré; dans le bassin de Thuringe, le grès bigarré supporte de grands étages de muschelkalk et de marnes irisées; dans celui de Magdebourg-Halberstadt, le terrain triasique est recouvert de couches appartenant à des formations moins anciennes et aux terrains tertiaires. Dans ce dernier bassin, on remarque plusieurs bassins intérieurs produits par les soulèvements des couches postérieures au trias; mais on n'y rencontre nulle part d'élévation de formation plus ancienne, de telle sorte que le bassin n'admet pas de divisions secondaires. En Thuringe au contraire, on observe dans le sens de l'axe une suite de hauteurs (Kyffhäuser Gebirge) où le grès rouge et le zechstein prédominent, et qui divisent ainsi le bassin en

deux, le bassin nord et le bassin sud de Thuringe. La moitié méridionale du grand bassin nord de l'Allemagne comprend donc trois parties distinctes, que l'on doit considérer comme les gîtes de dépôts salins très-étendus.

On sait depuis longtemps que le sel gemme ne se rencontre que dans un horizon géognostique déterminé; ses gisements à Cheshire dans le grès bigarré, en Souabe dans le muschelkalk, en Lorraine dans les marnes irisées, à Wieliczka dans les terrains tertiaires, montrent en effet qu'on peut le trouver dans toutes les formations depuis le zechstein jusqu'aux terrains tertiaires. C'est ce qui faisait penser que des gisements salins avaient dû se former dans la partie méridionale du bassin nord de l'Allemagne, et surtout dans le bassin de Magdebourg-Halberstadt ouvert au nord-ouest.

La configuration géologique de la chaîne de montagnes du nord de l'Allemagne, la présence du gypse ou de l'anhydrite, les compagnons ordinaires du sel gemme, les sources salées qu'on rencontrait en différents points ou qu'on avait ouvertes artificiellement, facilitaient aux géologues la tâche d'indiquer à notre industrie moderne les points où l'on devait rechercher le sel gemme. Si des recherches devaient rester sans résultat, comme les sondages entrepris en 1825 à l'extrémité est du bassin de Thuringe, à *Markranstadt,* plus tard à *Kötschau,* et tout récemment à *Dürrenberg* où l'on a percé le zechstein à une profondeur de 674 mètres sans rencontrer le sel gemme, d'autres sondages ont été suivis d'un plein succès, et l'on a fini par trouver différents gîtes, exploités en partie aujourd'hui, qui ont donné à la production du sel une tout autre direction et un essor que l'on n'avait pas pressenti.

La plupart des recherches se bornèrent à percer le sel gemme et à retirer du trou de sonde l'eau salée saturée ou voisine de son point de saturation. En deux points seulement, *Stassfurt* et *Erfurt,* le premier dans le bassin de

Magdebourg-Halberstadt, le deuxième dans celui de Thuringe, le sel gemme a été extrait au moyen de puits. Les résultats des sondages exécutés dans les deux bassins sont intéressants; ils contredisent incidemment l'assertion d'anciens géologues, combattue déjà ailleurs, à savoir que le sel gemme ne peut dans le même bassin se rencontrer dans diverses formations; le bassin de Thuringe, par exemple, possède le sel gemme à la fois dans le muschelkalk et dans le zechstein.

	BASSIN DE MAGDEBOURG-HALBERSTADT.								BASSIN DE THURINGE.				
	SCHÖNINGEN.	SCHÖNEBECK.					STASSFURT.		STOTTERNHEIM.	BUFFLEBEN.	ERFURT.	HEINRICHSHALL.	ARTERN.
		N° 8.	N° 5.	N° 6.	N° 4.	N° 3.	Prusse.	Anhalt.					
Hauteur au-dessus de la mer Baltique	m 98,59	m 52,58	m 52,58	m 52,58	m 52,58	m 52,58	m 69,17	m 73,86	m 168,39	m 285,76	m 187,17	m ″	m 137,72
Alluvions anciennes	1,56	62,60	11,58	9,39	7,83	9,39	8,45	6,26	6,26	4,69	13,45	″	104,85
Marnes irisées et lettenkohle	165,00	″	″	″	66,04	136,15	″	″	187,80	39,12	203,23	″	″
Muschelkalk	187,80	″	51,95	274,50	333,97	340,23	″	″	120,50	118,94	118,00	″	″
Gypse avec argile rouge et marne	″	″	″	″	″	″	″	″	52,89	49,55	″	″	″
Grès bigarré	129,00	250,40	399,70	148,04	118,00	66,35	180,28	″	″	″	″	51,95	77,93
Gypse avec anhydrite et marne	″	″	″	″	″	″	66,66	143,98	″	″	″	44,75	60,03
Zechstein	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	64,79
Profondeur jusqu'à la couche de sel gemme	483,36	313,00	463,23	431,93	525,83	552,12	255,39	150,24	367,45	212,30	334,68	96,70	307,60
Le sel gemme se rencontre dans le	Grès bigarré,								Muschelkalk,			Zechstein.	

En aucun de ces points le sel gemme n'a été traversé ni par des trous de sonde, ni par des puits, de sorte que l'on ne connaît pas la couche sur laquelle il repose (1). Des motifs d'économie et des difficultés techniques empêchèrent de pousser les sondages jusqu'au mur, et la plupart des forages pénétrèrent seulement à une faible profondeur dans le sel. A Stassfurt au contraire, le sondage fut descendu à plus de 300 mètres dans le sel; des puits et des galeries ont en outre exploré le gisement sur une épaisseur d'environ 200 mètres, mais également sans parvenir à la couche qui supporte le sel gemme.

Le fait seul qu'il existe à Stassfurt un gisement salin d'au moins 300 mètres d'épaisseur devrait suffire pour exciter l'intérêt des géologues. Cet intérêt ne peut qu'augmenter encore si l'on considère le caractère chimique des sels et la proportion de leurs couches, et si l'on cherche à calculer l'étendue que l'on peut en réalité attribuer à ce dépôt. Des sources salées jaillissant à la surface du sol ne désignent pas à la vérité le terrain où l'on doit chercher le sel gemme, mais assurément elles ont reçu leur salure de couches contenant du sel; elles ont alors trouvé une fissure du terrain, se sont mélangées peut-être durant leur lointain voyage avec des eaux non salées, et elles indiquent en arrivant au jour qu'à une distance qui n'est pas trop grande, il y a du sel gemme ou des couches de terrain salifère. En général, des sources abondantes annoncent la moindre profondeur et surtout le plus grand voisinage d'un gisement salin; des sources faibles, le plus grand éloignement du gisement. Les indications fournies par les deux mines ouvertes à 1165 mètres de distance sur les territoires de *Prusse* et d'*Anhalt*, et la constitution géologique du terrain, s'accordent avec les observations précédentes pour

---

(1) D'après Bischof (*Traité de Géologie*), le mur d'une couche de sel gemme doit toujours être du gypse.

montrer que le gisement de Stassfurt ne s'étend pas au delà des confins du bassin particulier situé au sud d'Egeln; on admet également qu'il ne se lie pas avec le gîte salin du petit bassin voisin, et malgré cela le dépôt de Stassfurt aurait une étendue que l'on hésite à exprimer en nombres. Le bassin au sud d'Egeln, auquel Stassfurt appartient, possède une surface d'environ 1400 kilomètres carrés : il n'est traversé par aucune montagne de formation plus ancienne; des sources salées, la plupart très-abondantes, et des hauteurs formées de gypse, existent sur toute sa surface, et rien n'empêche d'admettre que le contenu du bassin répond à ces signes extérieurs, que la couche de sel a une épaisseur en rapport avec sa superficie, qu'enfin dans le bassin d'Egeln, nous avons affaire à deux gisements salins, dont l'un, celui de *Schönebeck* (*Pl. I, fig.* 1), se trouve au-dessus du grès bigarré, et l'autre, celui de *Stassfurt*, sous le roggenstein, à la partie inférieure du grès bigarré, ce qui permettrait d'attribuer au dépôt salin une puissance encore bien plus grande.

II. — Découverte et relations géologiques du gisement salin de Stassfurt.

On avait déjà rencontré le sel gemme dans le bassin de Thuringe, à *Buffleben*, *Stotternheim*, *Artern* (octobre 1837), lorsqu'on se tourna vers le bassin de Magdebourg-Halberstadt, où des sources salées abondantes désignaient *Stassfurt* pour l'établissement des sondages. Le trou de sonde fut commencé le 3 avril 1839; en juin 1843, le sel gemme apparut pour la première fois à une profondeur de 305 mètres; puis la sonde traversa une couche de marne de $6^{m},25$ d'épaisseur, et pénétra enfin de 324 mètres dans une couche de sel gemme, où l'on s'arrêta, en 1851, à la profondeur totale de 580 mètres.

Dès l'année 1843, on rencontra de l'eau salée ayant une densité d'au moins 1,205. Cependant, un examen

plus attentif montrait qu'au lieu des 27 pour 100 de sel que renferme une dissolution saturée de sel marin, cette source contenait à peine 16 pour 100 de chlorure de sodium unis à 13 pour 100 de chlorure de magnésium, et qu'elle ne pouvait à cause de cela être employée dans les salines. La proportion de chlorure de magnésium augmenta à mesure que l'on descendit; à 422 mètres la densité de la source s'élevait à 1,30, et restait la même jusqu'à la profondeur de 580 mètres; 100 parties en poids de la dissolution contenaient alors :

Sulfate de magnésie.....	4,01
Chlorure de magnésium..	19,43
Chlorure de potassium...	2,24
Chlorure de sodium.....	5,61
Total.......	31,29 de sels dissous.

Quelque peu encourageant que fût ce résultat, le professeur Marchand, en novembre 1848, exprimait l'opinion que la couche de sel gemme ne renfermait pas de sels de magnésie, et que l'origine du chlorure de magnésium devait être cherchée « ailleurs ». Les carottes de sondage amenées au jour de temps à autre confirmèrent de plus en plus cette supposition, et l'on finit par se convaincre que les sels de magnésie étaient à la partie supérieure du gisement, où se formaient les eaux saturées qui gagnaient ensuite le fond du sondage, et qu'au-dessous de ces sels on devait trouver du sel gemme pur mélangé seulement d'un peu d'anhydrite.

Sur ces entrefaites, on avait abandonné le projet d'extraire le sel gemme à Artern, et comme, indépendamment de l'intérêt scientifique que l'exploration du gîte de Stassfurt pouvait avoir, l'exploitation du sel avait une très-grande importance, le gouvernement prussien fut conduit à ouvrir une mine à Stassfurt.

Le premier puits, Von der Heydt, fut commencé, le 4 décembre 1851, jour de la Sainte-Barbe; le deuxième, Von

Manteüffel, le 31 janvier 1852; les sels « impurs » se rencontrèrent à une profondeur de 255m, 40, et au bout de cinq années, en novembre 1856, on atteignit à 333m, 65 le niveau de l'exploitation actuelle. On ne connaissait pas alors la valeur de ces sels impurs qui s'étendent de la profondeur de 255m, 40 jusqu'à celle de 304m, 80, et qui devaient jouer par la suite un rôle si important. On fut cependant très-satisfait d'avoir découvert un puissant gisement de sel gemme, et d'avoir obtenu ainsi la confirmation de ce que l'on avait tout d'abord espéré, à savoir que les sels des eaux mères composaient seulement le toit du gisement (1).

Bien que dans le duché d'*Anhalt*, enclave de la Prusse, la consommation du sel ne s'élève annuellement qu'à 150 000 kilogrammes, une nécessité absolue y fit pareillement ouvrir une mine pour l'extraction de cette faible quantité. On fut en cela guidé par un bon génie, car, en creusant deux puits en 1858, on fondait une exploitation qui en peu d'années devait prendre une importance telle, que son produit suffit aujourd'hui pour couvrir une partie considé-

(1) Il faut conclure de l'analyse des eaux retirées des trous de sonde de Schönebeck, que ce gîte, éloigné seulement de 19 kilomètres de Stassfurt, ne possède point la couche des sels déliquescents appelés aussi *abraumsalze*.

Ces eaux ont en effet, d'après le Dr Steinbeck, la composition suivante :

	TROU DE SONDE		
	N° 4.	N° 6.	N° 8.
Sulfate de chaux	0,390	0,340	0,366
Sulfate de magnésie	0,117	0,305	0,245
Chlorure de magnésium	0,140	"	0,754
Chlorure de potassium	0,476	0,421	0,451
Chlorure de sodium	22,212	25,371	24,628
Total	23,335	26,437	26,444

rable du budget du pays d'Anhalt. L'inclinaison du gîte, qui va en s'élevant du puits de Prusse au puits d'Anhalt dans la direction de l'est, favorisa cette entreprise, et les premières couches de sel se présentèrent en Anhalt à une profondeur de 150^{m}, 24, c'est-à-dire à 104^{m},96 plus haut qu'en Prusse. Le creusement de ces puits eut pour premier résultat de faire connaître avec plus d'exactitude la constitution géologique du sol et la position des différentes couches salines. Nous allons mentionner ici ces éléments, afin de pouvoir par la suite mieux saisir le caractère général du gisement salin.

	PUITS DE PRUSSE.		PUITS D'ANHALT.	
	Épaisseur	Profondeur totale.	Épaisseur.	Profondeur totale.
	m	m	m	m
Alluvions et cailloux roulés	8,45	8,45	6,26	6,26
Argiles feuilletées rouges avec bancs de grès en grains fins, roggenstein et calcaire gris compacte	180,28	188,73	"	"
Gypse compacte et anhydrite, dans les parties supérieures à texture rayonnée, vers le bas plus denses et mélangés de marne	60,09	248,82	166,74	123,00
Argile salifère : groupes de marnes bitumineuses de couleur gris-brun, avec de l'anhydrite et une quantité croissante de sel gemme	6,57	255,39	26,23	149,23
Abraumsalze : une suite de couches de sels déliquescents consistant principalement en sels de magnésie et de potasse	49,45	304,84	43,82	193,05
Sel gemme pur avec des cordons d'anhydrite	28,79	333,63	25,04	218,09

Le puits de Prusse étant à 1165 mètres de distance du puits d'Anhalt, sur une ligne qui forme un angle de 150 degrés au nord-ouest, et la direction de la couche de sel gemme rapportée à la même origine étant de 172°,50, ces deux lignes se coupent sous un angle de 22 $\frac{1}{2}$ degrés, dont

le sinus est 0,3826, et, dans le tracé d'un profil géognostique, le puits d'Anhalt se projette à 444 mètres du puits de Prusse. D'un autre côté, comme le niveau du sol est plus élevé de $4^m,69$ au puits d'Anhalt, il résulte des chiffres cités plus haut que le puits de Prusse est plus profond de $109^m,86$, et que l'inclinaison moyenne des couches entre les deux puits serait seulement de 14 degrés, tandis que cet angle est de 35 degrés au puits de Prusse, et qu'il atteint au puits d'Anhalt jusqu'à 44 degrés. Il doit donc y avoir entre les deux puits un plissement de la couche, et l'on observe en effet que l'inclinaison des feuillets de sel diminue notablement dans les galeries est du puits de Prusse où elle n'est guère que de 20 degrés (*fig.* 2 et 7).

Si l'on excepte le mouvement général des couches, il est remarquable que les accidents partiels s'observent plutôt dans les assises qui recouvrent le gîte salin et dans le sel gemme lui-même, que dans les sels d'Abraum qui s'étendent entre les deux formations. Le grès bigarré présente au puits de Prusse un angle de 33 à 40 degrés, qui diminue de 15 degrés près du gypse; l'inclinaison subit alors dans le gypse, comme dans toute la formation d'anhydrite, de fréquentes variations, et ce n'est que dans l'argile salifère (248 mètres de profondeur) que les couches reprennent une allure régulière. De là jusqu'au sel gemme proprement dit, le parallélisme des couches, manifesté par les changements de coloration, se maintient à travers l'Abraumsalz dont l'inclinaison est d'environ 30 degrés. On rencontre enfin dans les bancs de sel gemme de nouveaux accidents qui donnent à penser que dans la période de soulèvement ou d'affaissement, les couches plus profondes de sel gemme ont eu le plus à souffrir, ou bien qu'elles étaient plus susceptibles de subir une pareille influence que les couches salines qui s'étendent au-dessus.

L'exploitation des sels se fait à un niveau unique, au moyen de galeries de roulage dirigées suivant le gîte, et de galeries

d'abatage perpendiculaires aux premières. L'angle d'inclinaison étant de 30 degrés en moyenne, pour chaque mètre de cheminement à l'ouest on s'élève de $\frac{1}{2}$ mètre dans la couche supérieure, pour chaque mètre de cheminement à l'est on descend de $\frac{1}{2}$ mètre dans la couche inférieure, et, comme la galerie de roulage ouest est à 375 mètres de la galerie est, on se trouve avoir exploré le gisement sur une épaisseur de 188 mètres à la mine de Prusse, et de 85 mètres à la mine d'Anhalt. Depuis le commencement de l'exploitation du sel gemme (1857), on a extrait du puits de Prusse une masse de sel de près de 2 millions de mètres cubes, ce qui a permis d'étudier le gîte dans différentes galeries dont la largeur varie de $8^m,50$ à $23^m,50$, hautes de $8^m,50$ et d'une longueur totale de 2504 mètres.

III. — Composition du gisement salin.

On a l'habitude dans l'exploitation de mesurer les diverses couches d'après leur distance comptée horizontalement, ce qui correspond, pour l'inclinaison moyenne de 30 degrés indiquée plus haut, au double de l'épaisseur réelle mesurée perpendiculairement à leur direction. Nous avons donc à Stassfurt un gisement salin de 375 mètres de puissance, qui peut, au point de vue de la composition chimique, se diviser en quatre parties. La plus profonde consiste en une couche de sel gemme pur de 214 mètres de puissance; au-dessus se trouve une couche de sel gemme impur de $62^m,60$ qui renferme déjà des sels déliquescents, sans toutefois avoir perdu le caractère spécifique du sel gemme; vient ensuite une région de 57 mètres dans laquelle les combinaisons sulfatées abondent; enfin la couche supérieure, épaisse de 42 mètres, est formée d'un mélange bigarré de sel gemme, de sulfate de magnésie à 1 équivalent d'eau et de sels de potasse (*kalisalze*). Les limites de ces quatre étages principaux ne sont cependant pas nettement définies, et le passage de l'un à l'autre n'a lieu que par

des variations insensibles de la composition chimique.

Si l'on discutait encore sur la manière dont s'est formé ce gisement, une simple promenade dans les galeries qui le traversent suffirait pour vider la dispute. On ne peut plus, en effet, conserver de doutes si l'on prend pour arbitres la régularité de tout le gisement, la succession des sels dans l'ordre de leur solubilité, le groupement si parfaitement ordonné des différents corps d'après leur affinité chimique. La couche en son entier, comme le plus petit grain de sel, démontre que l'on se trouve au milieu d'une masse de sel desséchée qui était anciennement dissoute dans l'eau; on se demande alors si cette eau salée appartenait à un vaste golfe, ou si elle se renouvelait sans cesse par les produits de la dissolution de montagnes de sel voisines continuellement apportés par un fleuve, ou bien par les eaux de l'Océan voisin déversées par des canaux. Semblable aux dépôts salins qui, sous l'influence d'une lente évaporation, s'accomplissent de nos jours dans le lac d'Elton, dans la mer Morte et dans les salines de la Méditerranée, le gisement salin de Stassfurt nous représente le produit d'une évaporation complétement terminée et qui a dû se faire au commencement de l'époque triasique.

Étage inférieur (*région de l'anhydrite*).

La couche de sel gemme proprement dite, épaisse de 214 mètres, offre partout le même caractère; elle ne renferme que du sel gemme traversé par de minces cordons d'anhydrite. Le parallélisme de ces cordons indique s'ils ont subi des dérangements partiels; quelquefois, en effet, on les voit suivre avec des circonvolutions serpentines ou des lignes dentelées l'inclinaison générale de la couche de sel, où l'on ne peut du reste reconnaître aucune autre stratification particulière (*fig.* 3). Ces cordons, épais tout au plus de 6 millimètres, divisent le sel gemme en bancs dont l'épaisseur varie de $0^m,026$ à $0^m,156$, et s'élève en moyenne à

$0^m,09$, soit $0^m,18$ en mesurant dans le sens horizontal. Ils sont colorés en gris par des substances organiques bitumineuses, et cette coloration se communique souvent aux parties du sel gemme blanc en contact. On rencontre également dans le sel gemme des cristaux très-fins d'anhydrite qui le rendent opaque. Un fait caractéristique et qui indique que le dépôt s'est fait avec lenteur, c'est que la surface supérieure de ces cordons est toujours parfaitement nette, tandis qu'à la partie inférieure l'anhydrite est enchevêtrée dans le sel gemme; aussi, si l'on dissout ce dernier, la surface de l'anhydrite présente l'aspect d'une écorce dans les cavités de laquelle on peut retrouver les empreintes de la forme cristalline hexaédrique du sel marin. Il est hors de doute que le dépôt de chaque cordon d'anhydrite se fit aussitôt après que la couche de sel fut formée, et que le sulfate de chaux reçut en se déposant l'empreinte des cristaux de chlorure de sodium.

Les mineurs appellent ces cordons « annuels », et dans le fait ils supposent que chacun des cordons d'anhydrite limite le dépôt de sel d'une année; de cette façon, non-seulement le nombre des couches indiquerait l'espace de temps qui a été nécessaire pour la formation de tout le gisement (1), mais on pourrait encore déduire de l'épaisseur de la couche de sel comprise entre deux cordons le rapport des températures des différentes années.

Les cordons de la couche de sel gemme pur furent considérés d'abord comme composés de gypse, bien que le sulfate de chaux hydraté ne se rencontre nulle part dans le gisement; mais le Dr Steinbeck a reconnu par de nombreuses analyses qu'ils contenaient seulement de l'anhydrite et du sel marin. Ces cordons sont formés de petits

(1) D'après Prinz, de Schönaich-Carolath, qui estime la puissance du gîte de Stassfurt à 1500 mètres, il aurait fallu 15000 ans pour le former. (*Verhandlungen der Berliner geologischen Gesellschaft*, avril 1864.)

cristaux qui présentent au microscope les formes cristallines que l'on rencontre dans l'anhydrite des étages supérieurs; ces cristaux microscopiques sont simplement réunis par du sel gemme, de telle sorte que si l'on vient à dissoudre ce dernier au moyen de l'alcool, il reste un corps beaucoup plus léger, friable et poreux (1). Dans le gisement d'*Erfurt*, le sel gemme est également traversé par des veines d'anhydrite irrégulièrement espacées (2), qui par leur épaisseur méritent plutôt le nom de « bancs », et par cela même sont plus compactes et moins entrelacées avec le sel. On observe d'ailleurs à Erfurt, comme à Stassfurt, qu'à la partie supérieure l'anhydrite est simplement recouverte par le sel gemme, tandis qu'à la partie inférieure elle s'enchevêtre avec lui.

Nous ajouterons que l'on a constaté tout dernièrement dans les cordons de cet étage la présence de petits grains de soufre qui adhèrent fortement à l'anhydrite.

Le *sel gemme* proprement dit est incolore, la plupart du temps transparent comme le verre, blanc comme la neige lorsqu'il est pulvérisé, clivable suivant les faces d'un hexa-

---

(1) Le cordon d'anhydrite est mélangé mécaniquement avec le sel gemme sans l'intermédiaire de l'eau, et il se compose de 56 pour 100 sel marin et de 44 pour 100 anhydrite; l'épaisseur moyenne des cordons évaluée plus haut à 6 millimètres ne comprendrait ainsi que 3 millimètres d'anhydrite pure, ce qui s'accorde avec la composition du sel gemme du commerce, qui contient seulement $4\frac{1}{2}$ pour 100 sulfate de chaux mélangé à 95 pour 100 chlorure de sodium.

(2) A Erfurt, le sel gemme a été rencontré à une profondeur de 335^m,60. Les couches se présentèrent ensuite de la manière suivante :

	m
Sel gemme...........	1,40
Anhydrite............	1,56
Sel gemme...........	19,40
Anhydrite............	0,93
Sel gemme...........	0,31
Anhydrite............	1,09
Sel gemme...........	6,88
Profondeur totale...	366,15

èdre, cristallin sans présenter réellement de cristaux, car les morceaux cubiques de 20 et 30 centimètres que l'on rencontre ne peuvent être considérés comme des cristaux, mais seulement comme des fragments suivant lesquels se divise la masse, par suite de la tendance qu'elle a conservée à prendre la forme fondamentale de l'hexaèdre. Ce n'est pas dans le sel gemme proprement dit, mais bien dans la région supérieure du gîte, que l'on a trouvé au milieu des sels de magnésie et de potasse des cristaux octaédriques de chlorure de sodium, que l'on ne pouvait jusqu'ici obtenir que par voie de dissolution dans des liqueurs contenant des phosphates. Si parfois on rencontre des clivages qui diffèrent de ceux de l'hexaèdre, cela tient à l'inclinaison sous laquelle les différents cristaux se sont agglomérés. On remarque aussi à côté de l'agrégation cristalline le sel gemme compacte qui n'est plus alors que translucide. Le poids spécifique du sel gemme cristallin est de 2,20, celui du sel gemme compacte 2,16 seulement. En creusant le puits d'Anhalt, on a découvert, à 178 mètres de profondeur et par conséquent dans la partie supérieure du gisement, un minéral fort rare, qui est du sel gemme bleu et transparent, dont la coloration disparaît par une forte chaleur, et tient vraisemblement à la présence de l'hydrogène carboné (1).

Dans la mine de Prusse on a trouvé également, dans la région de la polyhalite, quelques parcelles d'un sel bleu semblable à celui dont il est question.

Si l'on excepte les substances bitumineuses déjà signalées, on ne rencontre nulle part de débris organiques, contrairement à ce qui a lieu pour les autres gîtes de sel gemme (2).

---

(1) Une dissolution du sel bleu ne se colore pas en bleu, et le sel qu'elle laisse déposer après une lente évaporation ne reprend pas non plus cette couleur. On sait que Schönbein attribue à l'ozone la coloration bleue du spath fusible, coloration qui disparaît également par la chaleur.

(2) Depuis la publication du présent travail, on a trouvé des plantes microscopiques appartenant à la famille des mousses.

Les matières organiques sont représentées uniquement par des hydrogènes carbonés, qui sont renfermés dans la proportion de $3\frac{1}{2}$ centimètres cubes par kilogramme pour le sel gemme, et 8 centimètres cubes pour les sels de potasse et de magnésie. Ces gaz apparaissent assez souvent sous la forme de bulles d'air dans les morceaux transparents de sel gemme; on peut même les enflammer quand ils s'échappent des fissures du kalisalz, et ils donnent souvent lieu dans l'abatage à des décrépitations causées par la rupture de petits cristaux sous l'influence des changements de pression. D'après les recherches de l'auteur, le gaz emprisonné se compose de :

Hydrogène carboné....	85	volumes.
Acide carbonique......	3	»
Air atmosphérique.....	12	»

composition qui se rapproche de celle des hydrogènes carbonés trouvés dans les autres amas de sel gemme.

Sous l'action d'une forte chaleur, inférieure au point de fusion, les petits fragments cristallins de sel gemme ne perdent rien de leur transparence et ne se déforment pas; le sel compacte, au contraire, décrépite et se brise par suite des gaz qu'il renferme, même pour une faible élévation de température.

Le sel gemme ne contenant pas d'eau hygroscopique, ses gisements et leurs travaux souterrains sont particulièrement secs. A ce point de vue, les observations au psychromètre, faites dans les mines de Stassfurt, offrent un certain intérêt. En été, l'air arrivant à une température de 20 degrés, par exemple, renferme une quantité d'humidité correspondante à cette température, 10 à 11 grammes par mètre cube; aussi, dans les galeries du sel gemme qui est peu hygroscopique, le point de rosée apparaît à + 12 degrés. Mais en descendant dans les couches supérieures qui, à cause de

leur caractère hygroscopique, cherchent à s'emparer de l'humidité, l'air devient plus sec; les couches de sels de magnésie et de potasse sont en contact avec de l'air qui ne contient guère que 7 grammes d'eau par mètre cube, et le point de rosée se manifeste à + 5 degrés. La différence de 3 à 4 grammes d'eau par mètre cube a été absorbée par les sels déliquescents, et se retrouve dans les eaux mères qui apparaissent, bien qu'en faible quantité, sur le sol des galeries des couches supérieures.

Deuxième étage (région de la polyhalite).

Après la formation de la puissante couche de sel gemme, les eaux salées prirent de plus en plus le caractère de nos eaux mères actuelles. Les sels les moins solubles, le sulfate de chaux et le sel marin, continuèrent à se déposer, mais il restait toujours entre leurs cristaux une petite quantité d'eau dans laquelle les sels plus solubles commençaient à abonder. C'est pour cette raison que le sel gemme déposé à cette époque est impur et mélangé de combinaisons salines plus solubles; tandis que le sulfate de chaux, ne pouvant plus rester à l'état libre, se transformait en *polyhalite* en se combinant avec les sulfates de potasse et de magnésie. Naturellement la transition ne fut pas brusque, le caractère du dépôt salin se modifia peu à peu, et la quantité des sels facilement solubles contenus dans les eaux mères alla toujours en augmentant. Les limites de ce dépôt intermédiaire, dont la puissance a été précédemment évaluée à $62^m,60$, ne peuvent donc pas être établies d'une manière précise, et la région de la polyhalite se confond en bas avec le sel gemme pur et en haut avec la kiesérite. Dans la partie inférieure le sel gemme contient une très-petite quantité de sels déliquescents, et les veines qui le traversent se composent encore d'anhydrite; mais elles se transforment bientôt en polyhalite, et le sel gemme de-

vient de plus en plus riche en chlorure de magnésium (1).

Le chlorure de sodium de cet étage est plus compacte et ses fragments cristallins transparents sont plus rares; il est, comme dans la région précédente, traversé par des cordons de polyhalite espacés de quelques centimètres, qui marquent l'inclinaison des couches. Ces cordons, plus épais que ceux d'anhydrite, ont en moyenne de $0^m,026$ à $0^m,030$; ils présentent du reste le même caractère que ces derniers, c'est-à-dire que, s'étant déposés aussitôt après le sel gemme, ils se sont enchevêtrés avec lui à la partie inférieure, tandis que leur surface supérieure est beaucoup plus nette. A la partie extérieure la polyhalite est en petits feuillets, mais la couche elle-même est amorphe; elle est colorée en gris clair, d'une cassure conchylioïde et d'une densité de 2,720. On n'a point rencontré ici les variétés couleur de brique que l'on voit d'ordinaire dans d'autres mines de sel gemme (Ischl, Hallein, Berchtesgaden, etc.).

L'analyse chimique de la polyhalite de Stassfurt a donné :

Chlorure de sodium.....	3,49	(élément accidentel).
Sulfate de chaux.......	42,64	= 2,00 équivalents.
Sulfate de magnésie.....	19,76	= 1,05 »
Sulfate de potasse.......	27,90	= 1,02 »
Eau.................	5,75	= 2,04 »

(1) D'après le Dr Steinbeck, cette région contient en moyenne :

	m	CHLORURE de sodium.	ANHYDRITE.	POLYHALITE.	CHLORURE de magnésium hydraté.
A la partie inférieure...	12,50	92,10	1,47	6,05	0,38
A la suivante.........	12,50	90,32	"	8,97	0,61
A la troisième.........	12,50	91,77	0,12	6,74	1,37
A la quatrième........	12,50	90,48	1,08	6,15	2,29
A la partie supérieure...	12,50	91,20	0,64	5,23	2,92
	Moyenne..	91,20	0,66	6,63	1,51

composition qui s'accorde avec celle de la polyhalite cristallisée, dont la formule généralement adoptée est

$$2CaOSO^3 + MgOSO^3 + KOSO^3 + HO.$$

Nous rappellerons enfin que l'on a observé de petits points bleus isolés dans les parties de sel gemme qui sont en contact avec les couches de polyhalite, et que cette coloration disparaît dès qu'on chauffe le sel. Il n'y a du reste aucune autre particularité à signaler dans cette région.

Troisième étage (*région de la kiesérite*).

Lors des sondages, on rencontra à la partie supérieure du gisement un minéral composé de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie anhydre (10 équivalents de chlorure de sodium et 1 équivalent de sulfate de magnésie) que l'on appela *martinsite*. Cependant on reconnut bientôt que le chlorure de sodium était simplement mélangé au sulfate de magnésie, et les chimistes eurent à s'occuper seulement du minéral, que le D[r] Reichardt nomma *kiesérite*, en l'honneur du président de l'Académie d'Iéna. Reichardt lui donnait la formule $MgOSO^3 + 3HO$. MM. Siewert et Léopold ne trouvèrent qu'un seul équivalent d'eau, et posèrent la formule $MgOSO^3 + HO$. Cette dernière détermination est la seule exacte ; le minéral se compose de :

Sulfate de magnésie......	87,1
Eau....................	12,9

ce qui répond à la formule indiquée. Il renferme toujours à l'état de mélange une petite quantité de chlorure de magnésium et de sel marin, qui ne s'élève pas à plus de 2 pour 100 dans les morceaux de kiesérite pure. Ce sel a une densité de 2,517 ; il est amorphe, blanc grisâtre, transparent, mais à l'air il devient terne à cause de sa tendance

à se changer en bittersalz ($MgOSO^3 + 7HO$). Traité par l'eau, il commence par en absorber une certaine quantité, se transforme, comme la chaux, en une masse solide ayant la consistance du ciment, augmente ainsi considérablement de volume, et finit par se dissoudre à 10°, 75, dans la proportion de 40, 9 parties pour 100 parties d'eau. Cette opération se fait très-lentement, et il faut agiter continuellement pendant plusieurs jours, ce qui a fait dire, dans les Traités de Minéralogie, que la kiesérite de Stassfurt est peu soluble.

Ce sel, qui par ses propriétés chimiques correspond à du bittersalz desséché d'une manière continue à la température de 100 degrés, se présente en bancs de 0^m,025 à 0^m,30 d'épaisseur, qui alternent d'une manière irrégulière avec des couches de sel gemme. Il n'y a pas d'élément prédominant dans cette région; mais elle est caractérisée par l'abondance des combinaisons sulfatées. De même que dans l'étage précédent nous avions signalé la quantité toujours croissante des sulfates, il nous faut ici noter l'accroissement continu des sels déliquescents. En quittant la région de la polyhalite, on remarque quelques bancs isolés dans lesquels le sulfate de chaux est uni à la kiesérite et à la carnallite dans la proportion suivante :

Anhydrite......................	30,5
Kiesérite......................	25,1
Carnallite......................	44,4

mélange qui peut être regardé comme formé de 3 équivalents d'anhydrite + 2 équivalents de kiesérite + 1 équivalent de carnallite. Plus haut, on ne trouve à côté du sel gemme que de la kiesérite et de faibles bancs de carnallite; mais près de l'étage supérieur, les bancs de carnallite deviennent plus épais. D'après des analyses faites sur les dif-

férentes couches, on peut assigner aux 56^m,34 de la région de la kiesérite la composition moyenne suivante :

Sel marin....	65	parties.
Kiesérite....	17	»
Carnallite....	13	»
Chlorure de magnésium hydraté....	3	»
Anhydrite....	2	»

Étage supérieur (région de la carnallite).

Dans l'état de concentration des eaux qui recouvraient les dépôts précédents, il ne pouvait guère se déposer que des sels déliquescents, car le sel marin et le sulfate de magnésie, qui jouaient vis-à-vis des chlorures le rôle de substances peu solubles, avaient déjà en grande partie abandonné la dissolution ; aussi, bien que ce dernier étage, dont la puissance peut être évaluée à 42^m,25, contienne encore des bancs de sel gemme et de kiesérite, l'élément qui prédomine est la carnallite. Les divers sels se sont groupés les uns à côté des autres en se séparant nettement et dans un état de pureté assez grande, et forment une série de couches bigarrées, dont l'épaisseur varie de quelques centimètres à plusieurs mètres. La kiesérite a conservé sa couleur blanc-grisâtre, le sel gemme est le plus souvent noirci par des substances bitumineuses qui sont ici plus abondantes, et la carnallite passe par toutes les nuances depuis la transparence de l'eau et le rouge clair jusqu'au rouge foncé. Ces trois sels constituent les principaux éléments de cette région à laquelle on peut attribuer la composition suivante :

Carnallite....	55	parties.
Sel marin....	25	»
Kiesérite....	16	»
Chlorure de magnésium hydraté....	4	»

On y rencontre encore d'autres sels qui sont pour la plu-

part des curiosités minéralogiques, et comme ces sels offrent en eux-mêmes un grand intérêt, en même temps qu'ils peuvent servir à expliquer la formation géologique du gisement, nous étudierons avec détail leurs propriétés chimiques et minéralogiques ainsi que la position qu'ils occupent au milieu des différentes couches salines.

La *carnallite*, chlorure double de magnésium et de potassium ($KCl + 2MgCl + 12HO$), est incolore quand elle est pure, claire comme de l'eau, agrégée en gros grains cristallins, d'une cassure conchylioïde et d'une densité de 1,618. Elle contient :

Chlorure de potassium..........	26,76
Chlorure de magnésium..........	34,50
Eau........................	38,74

La carnallite se montre rarement à l'état de pureté et seulement près du toit du gisement; elle est habituellement colorée en rouge par des paillettes microscopiques de fer oligiste, et présente alors l'aspect de l'aventurine; les variétés les plus foncées ne renferment cependant que 0,075 pour 100 d'oxyde de fer. La carnallite d'un blanc opalin se rencontre très-rarement, et semble provenir de la carnallite transparente qui aurait d'abord perdu son eau sous l'action de la chaleur et l'aurait reprise par la suite.

La carnallite ne peut se former que dans des dissolutions contenant un excès de chlorure de magnésium, et bien que certains fragments de carnallite pure ne renferment point cet excès, on le remarque néanmoins dans toute la couche de carnallite. C'est pour cette raison que la carnallite ne cristallise pas; en la traitant par l'eau chaude, le chlorure de magnésium reste dissous, et le chlorure de potassium se dépose. La préparation industrielle du chlorure de potassium au moyen des *kalisalze* de Stassfurt est fondée sur cette propriété; et le chlorure de potassium pur, que l'on

trouve quelquefois dans la mine, doit être considéré comme une formation secondaire. La carnallite est entremêlée de couches de sel gemme et de kiesérite dont on ne la sépare pas entièrement dans le triage fait à la mine, et les sels bruts livrés au commerce ne contiennent en moyenne que 66 pour 100 de carnallite, soit $17\frac{1}{2}$ pour 100 de chlorure de potassium. Ainsi qu'il a été dit plus haut, on rencontre encore à la partie supérieure, où les substances bitumineuses sont en plus grande quantité, des cristaux octaédriques de chlorure de sodium disséminés au milieu de la carnallite, et que l'on peut extraire par un lavage avec une dissolution concentrée de sel marin. Comme on n'a pas constaté la présence des phosphates, qui d'après nos expériences de laboratoire déterminent la cristallisation octaédrique du chlorure de sodium, il faut admettre que les conditions nécessaires pour que le sel prenne cette forme cristalline ont été autrefois remplies par des corps organiques en décomposition.

Les paillettes qui colorent la carnallite sont composées d'oxyde de fer pur, et apparaissent au microscope comme des tablettes hexagonales ou rhomboïdales colorées en jaune vif, en rouge et en brun (*fig.* 4); elles sont isolées au milieu de la carnallite, et peuvent en être extraites par un lavage à l'eau; elles ont une densité de 3,35, et se dissolvent très-difficilement, même dans les acides concentrés, et seulement après une ébullition prolongée. Chauffé au rouge, le *fer micacé* devient noir et quelque peu magnétique par suite de son passage à l'état de fer oxydulé ($Fe^2O^3 + FeO$), mais par le refroidissement il reprend sa couleur rouge. La présence de ce composé anhydre au milieu de sels hydratés peut paraître surprenante, d'autant plus que l'oxyde de fer hydraté ne perd son eau qu'à la chaleur rouge, et une température pareille n'a jamais existé dans notre gisement salin; mais on sait qu'il a été

établi scientifiquement que l'oxyde de fer hydraté peut se transformer en oxyde anhydre sans l'intervention de la chaleur et uniquement avec le temps.

En Anhalt, à la partie inférieure de la région de la carnallite, on a rencontré au milieu de la kiesérite un minéral rare formé de chlorure de potassium pur ou *sylvine* (1). Ce sel est blanc, rarement un peu rouge, d'un éclat légèrement nacré, d'une densité de 2,025; il ressemble au sel gemme par ses propriétés physiques, couleur, dureté, forme cristalline, et se présente dans la kiesérite en morceaux tout à fait purs pesant jusqu'à $2^{kil},500$. D'après Vogel, on en avait déjà trouvé de petites quantités dans le sel gemme de Berchtesgaden et d'Hallein; ce cas excepté, on ne connaissait jusqu'ici ce sel que comme un produit volcanique du Vésuve. La sylvine de Stassfurt pourrait bien ne s'être formée que postérieurement au gisement salin; en effet, dans les galeries abandonnées de la mine de Prusse, on observe des stalactites de chlorure de potassium pur qui proviennent de l'action de l'humidité sur la carnallite : le chlorure de magnésium en se dissolvant s'est séparé du chlorure de potassium, dont les molécules se sont alors disposées en stalactites; c'est ainsi que l'on peut regarder la sylvine comme le résultat d'un raffinage naturel de la carnallite. Ajoutons encore que lorsqu'un amas de carnallite artificielle, produit intermédiaire des fabriques de Stassfurt, est exposé à l'humidité, le chlorure de magnésium plus soluble vient à la partie inférieure, et le chlorure de potassium moins soluble s'accumule à la partie supérieure; un pareil phénomène peut s'être passé dans notre gîte qui est

(1) Nous adoptons le nom de *sylvine*, bien qu'il n'appartienne qu'au sublimé volcanique, pour éviter la confusion qu'a amenée l'habitude de donner aux nouveaux minéraux le nom d'hommes de mérite; le chlorure de potassium pur de Stassfurt est en effet désigné sous les trois noms de Schätzellite, Hövelite et Léopoldite.

fortement incliné, et ce serait la raison pour laquelle on trouve çà et là dans les couches d'Anhalt de la sylvine, tandis qu'en Prusse, où les couches sont plus profondes, on observe dans la tachydrite, plus rare en Anhalt, un excès de chlorure de magnésium.

Cette *tachydrite*, ainsi nommée par Rammelsberg à cause de sa déliquescence, est le plus soluble des sels de Stassfurt; elle absorbe à tel point l'humidité, qu'elle fond dès qu'elle est au contact de l'air. Par sa composition chimique, la tachydrite ressemble à la carnallite, le potassium est simplement remplacé par le calcium, et elle a pour formule $CaCl + 2MgCl + 12HO$. Sa pesanteur spécifique est 1,67; récemment obtenue, elle est transparente et sa couleur varie entre le jaune de cire et le jaune de miel; enfin ses fragments cristallins ont deux plans de clivage. On la rencontre, assez rarement du reste, dans une région dont la distance au toit est comprise entre 10 et 14 mètres; elle est en veines de quelques pouces d'épaisseur mélangées de carnallite ou de kiesérite. Une propriété qui mérite d'être signalée, bien qu'elle ne doive pas surprendre, c'est que ce sel développe de la chaleur en se dissolvant dans l'eau (1), contrairement à ce qui a lieu pour la carnallite ou pour la sylvine. Si la tachydrite n'est pas

---

(1) Si l'on dissout rapidement 20 parties de sel dans 80 parties d'eau, la température de la dissolution éprouve les variations suivantes :

		o		o		o
Pour la sylvine............	de	18,75	à	7,25	soit	—11,50
» le chlorure de sodium.	de	18,75	à	16,75	»	— 2,00
» la carnallite..........	de	18,75	à	17,00	»	— 1,75
» la tachydrite..........	de	18,75	à	26,50	»	+ 7,75
» le chlorure de magnésium hydraté.......	de	18,75	à	22,00	»	+ 3,25
» le chlorure de calcium anhydre.............	de	18,75	à	52,00	»	+33,25

le produit d'une transformation ultérieure d'autres combinaisons calcaires, elle n'a dû dans tous les cas se former qu'à une époque où la dissolution ne contenait plus de sulfates, car il se serait déposé du sulfate de chaux et non de la tachydrite.

Dans les couches de kiesérite de l'étage supérieur et près du toit du gisement, on trouve irrégulièrement disséminés des cristaux d'*anhydrite* plus développés que ceux qui composent les cordons du sel gemme, et qui ont environ $0^m,012$ de longueur. Ces cristaux, aussi transparents que l'eau, incolores, quelquefois légèrement violets, d'une densité de 2,968, se présentent sous la forme de prismes quadrangulaires ordinairement un peu obliques (93 et 87 degrés), et rarement très-obliques (140 et 40 degrés). Ces prismes sont biselés à leurs bases, et les facettes du biseau parallèles à la plus grande arête comprennent un angle de 118 degrés dans les prismes peu obliques, et de 75 degrés dans les prismes fortement obliques. Les arêtes du prisme comme celles du biseau sont tronquées; le clivage se fait facilement suivant les faces latérales, il est moins net suivant la troncature des arêtes; cependant les deux clivages sont si voisins de 90 degrés, qu'en brisant le cristal on obtient des fragments la plupart du temps cubiques. On peut assimiler ces cristaux d'anhydrite aux cristaux de karsténite d'Andreasberg, mais les angles ne sont pas exactement les mêmes.

Lors des sondages, on rencontra au milieu des boues retirées du trou de sonde un minéral qui ressemblait à la boracite de Lünebourg, et l'on supposa que la *boracite* avait pris une part essentielle à la formation des dépôts de sel gemme de Stassfurt. Dans des recherches ultérieures, Ludwig montra cependant que la boracite de Stassfurt, à laquelle on donnait le nom de *stassfurtite*, contenait du chlore et de l'eau; mais quand on eut mieux étudié la bo-

racite de Lünebourg, on y constata également la présence du chlore.

Les avis sont encore partagés aujourd'hui au sujet de la composition chimique de la boracite de Stassfurt; cela tient à ce que ce minéral est mélangé avec du chlorure de magnésium hydraté difficile à séparer, mais que l'on peut enlever entièrement par un lavage prolongé. Cet hydrate n'est en tout cas qu'un élément accidentel de notre boracite; car sa proportion varie de 13 à 15 pour 100 dans la boracite de la mine prussienne, et de 5 à 6 pour 100 dans celle de la mine d'Anhalt, où le chlorure de magnésium hydraté est en moindre quantité. Suivant donc que la séparation de cet élément accidentel est plus ou moins parfaite, la composition et la formule de la boracite de Stassfurt doivent différer.

MM. Heintz et Siewert ont publié une étude très-complète sur ce sujet (*Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften,* janvier et février 1859), d'après laquelle la boracite de Stassfurt contiendrait, outre le chlorure de magnésium hydraté, de l'eau de constitution, en sorte qu'il faudrait la regarder comme un hydrate de boracite et non comme une forme dimorphe de la boracite. Les recherches de l'auteur ne lui permettent pas d'admettre cette composition. La boracite de Stassfurt complétement lavée et desséchée à 100 degrés ne contient plus d'eau; on doit donc la considérer comme de la boracite de Lünebourg mélangée à du chlorure de magnésium et affectant une forme dimorphe.

Si l'on fait abstraction du chlorure de magnésium mélangé accidentellement, la boracite de Stassfurt contiendrait sur 100 parties :

	D'après H. Ludwig.	D'après Heintz et Siewert.	D'après l'auteur.
Borate de magnésie	82,34	87,61	89,39
Chlorure de magnésium ..	11,73	10,42	10,61
Eau	5,93	1,97	»

et il en résulte pour la formule de cette boracite, d'après :

Ludwig......... $5(3MgO + 4BoO^3 + HO) + 3(MgCl + HO)$,
Heintz et Siewert $2(3MgO + 4BoO^3) + MgCl + HO$,
Bischof......... $2(3MgO + 4BoO^3) + MgCl$;

cette dernière formule est identique à celle de la boracite cristallisée de Lünebourg.

La boracite n'appartient à aucune couche particulière; elle se trouve dans toute la région supérieure en tubérosités, tantôt microscopiques, tantôt grosses comme la tête, mais tellement isolées, que son exploitation annuelle atteint à peine 10000 kilogrammes. Elle est granuleuse ou compacte, d'une cassure nette ou esquilleuse, et ressemble à la craie par sa couleur blanche comme la neige; sa densité est 2,667; elle se dissout facilement dans les acides sous l'action de la chaleur; enfin ses tubérosités renferment ordinairement un noyau concentrique de carnallite et plus rarement de tachydrite (*fig.* 3). La présence de la boracite dans le dépôt salin de Stassfurt est devenue l'objet de nombreuses discussions scientifiques; mais il ne semble pas que l'on ait donné jusqu'ici une théorie généralement admise sur le mode de formation de cette substance. Cependant, si l'on appelle à son secours la manière dont l'acide borique se forme en Toscane et à Vulcano, on trouve une explication que l'on peut faire concorder entièrement avec les propriétés de la boracite de Stassfurt et sa présence dans le dépôt. Le borate de magnésie étant presque insoluble dans l'eau, s'il s'était trouvé en dissolution lors de la formation du gisement, il aurait dû se déposer dans les couches inférieures et non à la partie supérieure, où seulement on le rencontre aujourd'hui. A la température ordinaire l'acide borique n'a du reste que très-peu d'affinité pour les bases, et les sels de magnésie eux-mêmes ne sont pas précipités d'une dissolution par des borates; tandis qu'à une température élevée l'acide borique, de même que l'acide

carbonique, déplace les acides les plus énergiques. A une température élevée (62 degrés suffisent d'après Bischof), l'acide borique se volatilise, mais il est mélangé de vapeurs d'eau. En Toscane, et à Vulcano, les vapeurs qui s'élèvent des profondeurs de la terre entraînent avec elles de l'acide borique, qui est réuni dans les *lagoni* et concentré par une lente évaporation. Appliquons maintenant ces faits à la boracite de Stassfurt; on peut facilement admettre qu'après la formation du gisement et sous l'influence d'une température plus élevée, des vapeurs riches en acide borique se sont dégagées à travers les fissures du gîte salin, et ne se sont arrêtées qu'en rencontrant le chlorure de magnésium qu'elles pouvaient décomposer, c'est-à-dire dans les couches de la région de la carnallite où nous trouvons en effet le borate de magnésie. Ceci posé, on n'a plus lieu de s'étonner, ni de cette forme caractéristique globuleuse qui indique que les couches ont été traversées autrefois par des bulles de vapeur, ni de ces rognons de carnallite ou de tachydrite emprisonnés dans la boracite.

Nous ferons remarquer que jusqu'à présent on n'a pas trouvé d'*iode* dans le sel gemme de Stassfurt, tandis qu'il renferme des traces de *lithium*, de *brome*, de *cœsium* et de *rubidium*.

Comme résumé, on a réuni dans le tableau ci-après toutes les combinaisons salines qui se présentent dans le gisement de Stassfurt, ainsi que leurs principaux caractères chimiques et physiques.

	FORMULES chimiques.	ÉQUIVALENTS.	100 PARTIES contiennent :	DENSITÉS.	100 PARTIES d'eau dissolvent à 18°,75.	SYNONYMES.
Anhydrite. .	$Ca.O.SO^3$	68	100 sulfate de chaux.	2,968	0,20	Karsténite.
Boracite. . .	$6Mg.O$ $8B.O^3$ $Mg.Cl$	120 280 47,5 447,5	26,82 magnésie. 62,57 acide borique. 10,61 chlor. de magnés.	2,91	Insoluble.	Stassfurtite.
Carnallite . .	$Ka.Cl$ $2Mg.Cl$ $12HO$	74,5 95 108 277,5	26,76 chlor. de potass. 34,50 chlor. de magnés. 38,74 eau.	1,618	64,5	
Fer micacé.	$Fe^2.O^3$	78	100 oxyde de fer.	3,35	Insoluble.	
Kiesérite. . .	$Mg.O.SO^3$ HO	60 9 69	87,10 sulfate de magn. 12,90 eau.	2,517	40,9	Martinsite?
Polyhalite. .	$2CaO.SO^3$ $MgO.SO^3$ $KaO.SO^3$ $2HO$	136 60 87 18 301	45,18 sulfate de chaux. 19,93 sulfate de magn. 28,90 sulfate de potass. 5,99 eau.	2,720	Ce sel se décompose par la dissolution	
Sel gemme.	$Na.Cl$	58,5	100 chlorure de sodium.	2,200	36,2	
Sylvine. . . .	$Ka.Cl$	74,5	100 chlorure de potass.	2,025	34,5	Schätzellite. Hövelite. Léopoldite.
Tachydrite . .	$Ca.Cl$ $2Mg.Cl$ $12HO$	55,5 95 108 258,5	21,5 chlor. de calcium. 36,98 chlor. de magn. 41,52 eau.	1,671	160,3	

NOTA. — On a découvert tout récemment dans la mine d'Anhalt un nouveau minéral composé de 1 équivalent de chlorure de potassium et de 1 équivalent de sulfate de magnésie.

En comparant la composition quantitative de la salure de nos mers actuelles avec celle du dépôt salin de Stassfurt, on a cherché à déduire la puissance totale du gisement, qui n'est pas encore entièrement exploré par les travaux de mine. Il résulte en effet de tout ce que nous avons déjà dit que les 375 mètres d'épaisseur dans le sens horizontal comprennent :

	m
Sel gemme....................	309,56
Anhydrite....................	11,26
Polyhalite....................	4,06
Kiesérite....................	15,96
Carnallite....................	30,67
Chlorure de magnésium hydraté...	4,06

et si l'on décompose ces combinaisons salines en leurs éléments, tout en ayant égard aux densités données dans le tableau et faisant abstraction de l'eau, la portion explorée du gisement est formée de :

Chlorure de sodium....	85,82	pour 100.
Sulfate de chaux.......	4,88	»
Sulfate de magnésie....	4,70	»
Sulfate de soude.......	0,40	»
Chlorure de magnésium.	2,53	»
Chlorure de potassium..	1,67	»

En rapprochant ces nombres des masses salines de notre Océan actuel, on peut dire en général que le dépôt de Stassfurt possède une plus grande proportion de sel marin, la même proportion de sulfates et une moindre proportion de chlorures. Si donc on s'arrêtait à cette supposition trompeuse que les eaux salées qui ont formé le dépôt de Stassfurt ont eu la même composition que celles des mers d'aujourd'hui, on arriverait à cette conclusion, qu'au point où sont actuellement poussés les travaux de re-

cherche, le gisement de Stassfurt est exploré dans toute son épaisseur, ou tout au moins que l'on doit bientôt en rencontrer le mur. Les sondages ont cependant révélé une puissance bien plus grande pour le gisement de Stassfurt, et il faudrait alors admettre que les dernières eaux mères se seraient retirées dans la mer. De semblables spéculations ne conduisent ordinairement à aucun résultat, et il vaut mieux dire que la vérité est encore enveloppée d'un voile épais.

IV. — Considérations géologiques.

Après cette description lithologique et minéralogique du gisement de Stassfurt, il sera plus facile d'expliquer sa formation géologique. Au premier abord, et s'il n'existait pas sur la terre des endroits bien connus où se passent maintenant encore des phénomènes semblables à ceux qui furent achevés à Stassfurt dès le commencement de l'époque triasique, on pourrait être disposé à considérer ce dépôt comme le résidu de l'évaporation des eaux d'une mer intérieure. Le gîte de Stassfurt est sondé sur une épaisseur de 324 mètres, mais comme on n'en a pas atteint le mur, un vaste champ se trouve ouvert à l'imagination de ceux qui voudraient regarder la portion actuellement connue comme une faible partie seulement de la puissance réelle. Arrêtons-nous cependant à ces 324 mètres et supposons-les dissous dans une mer qui contiendrait, comme les mers actuelles, 3 $\frac{1}{2}$ parties de sel pour 100 parties d'eau, ce qui fait par mètre cube un dépôt de sel compacte de 3 $\frac{1}{2}$ centimètres de hauteur; la mer qui tenait en dissolution les sels de notre gisement devait donc avoir une profondeur de 19 406 mètres (1),

(1) La plus grande profondeur de nos mers actuelles a été trouvée de 13 578 mètres dans le sud de l'Atlantique.

ou, ce qui est la même chose, cette mer devait être entourée de rives dont le plateau était à 20 kilomètres au-dessus de notre gisement. Une pareille explication semble bien futile, si on la compare à celle que fournit la formation de certains dépôts salins qui se font encore de nos jours.

Entre le Volga et l'Oural, au nord de la mer Caspienne, il existe un vaste steppe au milieu duquel s'élève une montagne de sel, le *Tschaptschatschi;* une foule de ruisseaux salés en descendent vers les lacs de Bodgo, d'Elton et d'Iuderkisch. L'un de ces ruisseaux, la *Charysacha,* qui se jette dans le lac d'Elton, renfermait d'après Göbel, sur 100 parties :

Gypse	0,12
Sulfate de magnésie	0,28
Chlorure de magnésium	0,52
Sel marin	4,07
Eau	95,11

Le lac n'a pas de décharge, l'eau qu'il reçoit s'en va par l'évaporation; le sel se dépose, et ses cristaux forment au bout de peu de temps des bancs solides. Cependant, comme les ruisseaux apportent, outre le sel marin, d'autres sels solubles et des sédiments enlevés aux terres argileuses environnantes, le fond du lac est à cause de cela recouvert dė sel très-dur qui alterne avec des couches minces d'une marne foncée; le sel se dépose en été, la marne pendant l'hiver. A la suite de ces dépôts, les eaux du lac sont devenues des eaux mères concentrées et contiennent d'après H. Rose :

Sulfate de magnésie	5,32
Chlorure de sodium	3,83
Chlorure de potassium	0,23
Chlorure de magnésium	19,75
Eau	70,87

La mer de Bodgo offre une composition semblable, et ... Jourdain, qui est un ruisseau salé, produit les mêmes effe. dans la mer Morte. Du reste, de pareils phénomènes s'observent également en Hongrie, dans le steppe de Kirgish, en Sibérie près d'Irkoutzk, dans la Mongolie, à Ceylan, en Algérie, au Brésil, etc.

On nous permettra de placer ici un exemple profane tiré de l'industrie des salines. Les chaudières de concentration sont, on le sait, remplies des eaux de sources salées qui renferment aussi des sels difficilement solubles; pendant le schlotage, le gypse et les autres sels peu solubles se déposent et encroûtent les chaudières; pendant le salinage, le sel marin se précipite seul, et les sels plus solubles restent dans les eaux mères; mais si l'on continuait l'évaporation, ces sels finiraient par se déposer en formant une masse compacte, dont la composition serait essentiellement comparable à celle des couches supérieures du gisement de Stassfurt.

Ces deux exemples empruntés à la formation actuelle de l'écorce terrestre et à l'industrie, auxquels on peut ajouter les observations d'Usiglio sur les dépôts salins de la Méditerranée, fournissent sur l'origine de notre gisement une explication extrêmement claire. Des ruisseaux salés, découlant de montagnes de sel environnantes, se jetaient dans la mer de Stassfurt, ou bien cette mer communiquait avec le grand Océan au moyen de canaux. Ces ruisseaux ou ces canaux, analogues à la Charysacha du lac d'Elton, ou au Jourdain de la mer Morte, ou enfin aux sources qui alimentent nos salines, tenaient en dissolution du gypse, du sel marin et la longue série des sels déliquescents. A cette époque comme aujourd'hui, les températures chaudes et froides, les temps secs et humides alternaient dans le courant d'une même année. Après la période humide qui correspondait à notre hiver, l'eau salée

. ,e bassin était rempli commençait à s'évaporer, et, .., longtemps que l'eau n'avait pas atteint son point de saturation, il se déposait seulement du sulfate de chaux qui, dans tous les cas, forme à l'état d'anhydrite la base de notre gîte. La saturation une fois atteinte, le dépôt du sel marin commençait; les sels de magnésie plus solubles restaient en dissolution dans les eaux mères, ou, s'ils se déposaient en partie, les eaux non saturées qui arrivaient l'hiver suivant les dissolvaient de nouveau, et il en était peut-être ainsi pour la croûte supérieure du sel marin. Ces phénomènes se reproduisaient tous les ans, et quand tout fut terminé, les eaux mères remplirent les parties les plus profondes du vaste bassin, théâtre de ces événements, y subirent une dernière évaporation et formèrent enfin la couche des sels déliquescents qui durent sans doute se déposer et se redissoudre plusieurs fois. Il ne faut donc pas s'étonner qu'à Stassfurt le gisement de sel gemme soit recouvert d'une couche de sels de magnésie de plus de 30 mètres, tandis qu'à Schönebeck cette couche fait entièrement défaut; ceci montre simplement qu'à l'époque de la formation, le niveau du dépôt était plus bas dans le premier endroit que dans le deuxième.

Dans la couche de sel gemme proprement dite, les dépôts de chaque année sont nettement séparés par les cordons d'anhydrite. Les ruisseaux salés ou les canaux apportaient chaque année à la mer une quantité déterminée d'eau salée dont la composition devait être plus pure que celle des eaux des mers actuelles (1), à en juger du moins par les quantités des différents sels qui composent le gisement; pendant la saison humide ou un peu après, tout le gypse

(1) D'après Bischof (*Géologie*), les sels dissous dans diverses mers ont

resse qui suivait, la plus grande partie du sel marin tendait sur la couche de gypse. Une faible portion seulement restait dans les eaux mères qui, dès l'origine, recouvrirent la croûte de sel.

Lorsque les affluents du lac salé vinrent successivement tarir, ou quand ils furent contraints par des changements de niveau de s'écouler dans d'autres directions, les sels des eaux mères augmentèrent de plus en plus et commencèrent à se déposer avec le gypse et le sel marin. C'est pour cette raison que dans la région qui vient après le sel gemme, la polyhalite remplace l'anhydrite, tandis que le chlorure de sodium est de plus en plus mélangé de sulfate de magnésie et de chlorure de magnésium. Après la séparation du sel gemme l'époque de la kiesérite commença, mais sous l'influence de la chaleur tropicale qui régnait, le sulfate de magnésie se déposa à l'état de bittersalz ($MgO, SO^3 + 7HO$) (1). Les chlorures de potassium et de magnésium dominèrent enfin dans les eaux mères, et leur précipitation acheva de

couches d'anhydrite à l'état compacte, 1 mètre carré d'un pareil cordon pèse 9 kilogrammes qui correspondent à $11^k,25$ de gypse. 100 parties d'eau dissolvent 0,25 de gypse; en présence du sel marin, la quantité dissoute peut aller jusqu'à 0,75, mais elle descend à 0,23 si la dissolution de sel marin est concentrée. Pour chaque cordon d'anhydrite qui se déposait, il fallait donc une évaporation de 1700 litres d'eau par mètre carré, soit une hauteur d'eau de $1^m,70$. La quantité de sel gemme déposé dans la même année pèse par mètre carré 360 kilogrammes, ce qui suppose une évaporation d'au moins 570 litres, soit une hauteur d'eau de $0^m,57$. Ainsi, pour le dépôt de l'anhydrite et du sel marin réunis, il aurait fallu une hauteur d'eau de $2^m,27$, en supposant des dissolutions saturées dont la puissance d'évaporation est, on le sait, les deux tiers seulement de celle de l'eau pure. Ces $2^m,27$ d'eau représentent simplement la différence entre l'évaporation annuelle et la quantité de pluie tombée, et comme cette dernière croît proportionnellement à l'évaporation, il devait régner pendant la formation de notre gisement un climat vraiment tropical que l'on aurait de la peine à rencontrer aujourd'hui sous la Ligne.

(1) Le tableau placé à la fin de la note indique la solubilité à différentes températures du sel marin, du sulfate de soude, du sulfate de magnésie et du chlorure de potassium. La solubilité de ces sels est modifiée par la présence de substances étrangères : c'est ainsi que la solubilité du sulfate de magnésie

former le gisement salin. Immédiatement au-dessus se déposèrent par la suite les marnes qui contiennent encore de faibles quantités de chlorures solubles ($\frac{1}{2}$ pour 100) provenant des dernières eaux mères; les anhydrites et les grès bigarrés eux-mêmes qui recouvrent les marnes renferment également du sel, ce qui a fait supposer que les sources salées employées précédemment dans les salines de Stassfurt avaient emprunté leur salure aux couches supérieures du terrain et non au gisement de sel gemme.

Un fait semble en contradiction avec cette manière d'envisager la formation du gisement de Stassfurt : les deux sulfates de chaux et de magnésie que l'on rencontre ne renferment pas l'eau de cristallisation avec laquelle ils ont dû se précipiter de dissolutions aqueuses. A la température ordinaire, le sulfate de chaux cristallise avec 2 équivalents d'eau (20,79 pour 100), c'est le gypse; dans le cas seulement où l'on élève la température au-dessus du point d'ébullition avec le secours de la pression, dans une chau-

---

diminue beaucoup dans une dissolution de chlorure de magnésium saturée de sel marin. Une dissolution concentrée de sel marin et de sulfate de magnésie laisse, on le sait, cristalliser ces sels à une température comprise entre 12 et 50 degrés; à une température plus basse ou plus élevée, il se dépose du sulfate de soude, et il reste en dissolution du chlorure de magnésium; on en doit conclure que la température n'a pas excédé 50 degrés pendant la formation du gisement.

100 PARTIES d'eau dissolvent :	SEL marin.	SULFATE DE SOUDE		SULFATE DE MAGNÉSIE		CHLORURE de potassium.
		anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	
degrés.						
à 18,75	36,2	17,2	49,8	33,7	105,8	34,5
25	36,4	28,4	100,0	39,8	138,5	36,0
33	36,7	51,0	322,6	44,8	171,1	38,6
50	37,0	47,3	264,0	54,7	259,0	43,8
100	39,0	42,5	207,0	74,0	656,0	56,5

lière à vapeur par exemple, le sulfate de chaux ne retient plus que $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau (6,21 pour 100). Le sulfate de magnésie de son côté se présente ordinairement avec 7 équivalents d'eau (59,90 pour 100), cet hydrate est le bittersalz; à 30 degrés il conserve encore au moins 6 équivalents d'eau, et en poussant la température jusqu'à 100 degrés, il perd encore 5 équivalents, de sorte qu'il reste un sel à 1 équivalent d'eau. La température n'ayant pas pu s'élever au-dessus de 50 degrés pendant la précipitation des sels, le sulfate de magnésie ainsi que le sulfate de chaux ont dû se déposer avec de l'eau de cristallisation, et cependant on ne trouve dans le gisement de Stassfurt que du sulfate de chaux anhydre ou anhydrite, et du sulfate de magnésie à un seul équivalent d'eau ou kiesérite. Ces deux sels sont ainsi dans le même état que s'ils avaient été soumis à une température d'environ 100 degrés (1), et l'on est obligé d'admettre qu'après la formation du gisement il a dû encore agir une force capable de déshydrater le gypse et le bittersalz, mais impuissante à détruire la carnallite et la tachydrite de la région supérieure.

Le D[r] Reichardt admet, dans un travail sur la mine de sel de Stassfurt, que le sel marin, et surtout le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium, se sont emparés de l'eau du gypse. Selon lui, ces deux derniers sels, qui en passant à l'état solide possédaient très-peu d'eau ou même en étaient complétement dépourvus, ont dû, par suite de leur plus grande affinité pour l'eau, déshydrater des combinaisons moins énergiques.

---

(1) D'après les Traités de Chimie, le gypse ne perd complétement son eau qu'à 120 degrés, et le bittersalz ne passe qu'à 150 degrés à l'état de sulfate de magnésie à un seul équivalent d'eau. Ceci n'est pas tout à fait exact, car une température de 100 degrés suffisamment prolongée détermine la formation du sulfate de magnésie à 1 équivalent d'eau, et dans les mêmes conditions le gypse perd les trois quarts de son eau.

Cette explication laisse subsister bien des doutes. D'abord le sel marin n'a pas une grande affinité pour l'eau, et en admettant même qu'il se fût emparé de l'eau du gypse, on devrait la retrouver aujourd'hui, tandis que le sel gemme est complétement anhydre. D'un autre côté, quelle vraisemblance y aurait-il qu'après le dépôt du chlorure de sodium, alors que les eaux n'étaient pas depuis longtemps saturées des sels déliquescents, ces derniers sels aient déjà eu assez de force pour dépouiller le gypse de son eau? Évidemment ces sels, qui avaient encore à côté d'eux l'eau qui les avait tenus en dissolution, lui auraient emprunté leur eau de cristallisation et ne l'auraient pas demandée à du gypse placé à 300 mètres plus bas, ou à du bittersalz, moins éloigné il est vrai, mais tout aussi difficile à déshydrater. Pourquoi donc aller chercher aussi loin les causes de cette déshydratation, quand la vérité semble être si proche?

Le gypse et le bittersalz abandonnent leur eau pour former de l'anhydrite et de la kiesérite à une température d'environ 100 degrés; la carnallite commence à perdre son eau à 128 degrés, et la tachydrite à 160. Ce sont là des expériences de laboratoire; mais n'oublions pas que la pression et surtout le temps ont joué un rôle encore plus important que la chaleur dans les phénomènes géologiques. Il résulte de ces nombres qu'après la formation du gisement, la température, qui n'avait pas jusque-là dépassé 50 degrés, dut atteindre 100 à 120 degrés, car le gypse et le bittersalz se sont déshydratés, tandis que la carnallite et la tachydrite sont restées sans transformation. Il y eut encore, après les dépôts triasiques, plusieurs systèmes de soulèvements (Élie de Beaumont), qui furent produits par la nécessité imposée à la croûte solide de se mettre en harmonie avec la surface de la masse fluide intérieure; il a donc pu arriver que, lors de ces déplacements, la croûte extérieure ait diminué

d'épaisseur en certains endroits où la température s'est par suite élevée, et il ne serait pas étonnant que, durant une pareille période géologique, la température de notre gisement ait dépassé 100 degrés, et que les sels aient alors pris la composition que nous leur trouvons aujourd'hui. Le gisement salin de Stassfurt ne présente rien qui contredise cette explication; au contraire, toutes les propriétés minéralogiques des sels les plus divers que nous avons étudiés dans le chapitre précédent, s'accordent entièrement avec cette théorie. C'est du reste un phénomène connu, qu'à des températures différentes les sels cristallisent avec des quantités d'eau qui diffèrent (1), mais on sait aussi que la pression et surtout la durée exercent une grande influence sur la quantité d'eau de cristallisation.

Dans quelles limites ces deux dernières forces ont-elles aidé à la transformation de nos sulfates en anhydrite et en kiesérite? leur intervention a-t-elle suffi sans augmentation de chaleur? On ne peut faire à ce sujet que des hypothèses; toutefois, ces deux causes ont certainement agi, et l'on peut même admettre que la température n'a pas eu besoin de s'élever après la formation du dépôt, et que l'action de la pression et du temps a été suffisante. Bischof (*Géologie*) attribue le rôle principal à la pression; nous croyons cependant que le temps a exercé une plus grande influence. Le sulfate de chaux par exemple, qui se dépose dans les tuyaux d'aspiration, conserve toute son eau malgré la pression de 60 atmosphères qu'il éprouve à une profondeur de 500 mètres, et l'on a déjà vu que l'oxyde de fer hydraté, qui ne se transforme en oxyde anhydre qu'à

---

(1) Le sel marin cristallise à 10 degrés avec 4 équivalents d'eau, et sans eau à la température ordinaire.

Le sulfate de soude cristallise à 7 degrés avec 8 équivalents d'eau, à 15 degrés avec 10 équivalents, à 33 degrés sans eau.

Le sulfate de magnésie cristallise à 0 degré avec 12 équivalents d'eau, à 15 degrés avec 7 équivalents, à 30 degrés avec 6 équivalents.

la chaleur rouge, perd son eau à la température ordinaire au bout d'un long espace de temps, de sorte que le fer micacé de notre carnallite proviendrait de l'hydrate primitif sans intervention autre que celle du temps.

Il ne s'agissait ici que de saisir, au point de vue géologique, l'ensemble du gisement de Stassfurt. La présence d'autres sels intéressants, tels que la boracite, la sylvine, etc., appartenant en partie à des formations secondaires, a été signalée dans les chapitres précédents. En général, longtemps après que les matières se sont déposées, il peut se produire encore dans un dépôt salin des modifications constitutives et locales. Les substances en cristaux déliés se transforment en minéraux grossièrement cristallins, et les corps homogènes se rassemblent jusqu'à ce qu'enfin tous les efforts de la cohésion et de l'affinité étant satisfaits, un repos durable s'établisse.

V. — Exploitation des sels.

Dans tout le gisement salin on n'exploite aujourd'hui que le sel gemme et le kalisalz; les deux régions intermédiaires sont encore intactes, mais il s'est fondé tout récemment une industrie qui emploie les sels qui s'y rencontrent, et notamment la kiesérite. La mine se compose jusqu'à présent de deux champs d'exploitation situés au même niveau (*fig.* 6); à l'est, on exploite le sel gemme; à l'ouest, les sels de potasse. On a déjà dit que la mine prussienne possède deux puits de $334^{m},65$ de profondeur, éloignés l'un de l'autre de 21 mètres, et réunis de distance en distance par des galeries transversales munies de réservoirs; le puits Von der Heydt sert pour la descente des personnes et pour l'épuisement des eaux; le puits Manteuffel pour l'extraction des minéraux. Du fond du puits Von der Heydt part une galerie à travers bancs qui pénètre de 250 mètres dans le sel gemme, et qui se prolonge de l'autre

côté du puits d'extraction dans la couche supérieure des sels de potasse. A 38 mètres du même puits, une mère galerie, avec galerie parallèle de 292 mètres de longueur, suit la direction du gîte; une deuxième galerie de roulage est ouverte à 125 mètres de la première, et par la suite on en ouvrira une troisième à 125 mètres plus loin; ces galeries de roulage, comme la galerie à travers bancs, ne sont pas interrompues, la nature du sel impose seulement quelquefois de légères déviations. Les massifs d'exploitation sont traversés par des tailles entre lesquelles on réserve des piliers. Jusqu'à une certaine époque, ces tailles avaient $8^m,36$ de haut et autant de large, et les piliers qu'on laissait entre elles avaient $6^m,27$ d'épaisseur; aujourd'hui on exploite à meilleur compte au moyen de tailles de 23 mètres de large et de $8^m,36$ de haut, sans qu'il en résulte d'inconvénient pour la solidité du plafond des galeries; aussi l'on a l'intention de donner dorénavant aux galeries d'abatage 25 mètres de largeur et $8^m,36$ de hauteur, et de laisser entre elles des piliers épais de $12^m,50$.

Dans le kalisalz, à partir de la galerie à travers bancs dont il a été question, le transport des minéraux se fait par une mère galerie longue de 533 mètres, que l'on a pratiquée dans le mur de la couche exploitable à $31^m,50$ environ de la marne; cette galerie a récemment été portée à 6 mètres de largeur sur $8^m,40$ de hauteur, et elle n'est interrompue ni dans la direction du nord, ni dans celle du sud. Le massif à abattre est attaqué au moyen de tailles se dirigeant du mur au toit, qui ont 8 mètres en largeur et en hauteur, et entre lesquelles on laisse des piliers de 6 mètres d'épaisseur; la fragilité du kalisalz s'oppose à ce que l'on augmente les dimensions de ces tailles, et l'on compte opérer le dépilage par remblais.

A $12^m,50$ au-dessus du sol de l'exploitation actuelle se trouve un deuxième étage de galeries qui sert aujourd'hui

à la ventilation des travaux de mine, et qui servira par-suite à une nouvelle exploitation; les deux étages communiquent au moyen de cheminées. Toutes les galeries sont pourvues de chemins de fer inclinés de $\frac{1}{150}$ vers le puits Manteuffel, et ayant $0^m,80$ de largeur de voie; les wagons d'extraction peuvent contenir 625 kilogrammes. Dans les deux compartiments ouest du puits, une machine à 130 chevaux monte deux wagons installés dans une cage à niveaux, tandis que dans les deux compartiments est, dits de réserve, l'extraction d'un seul wagon se fait par une machine de 30 chevaux. Les sels sont vendus soit en blocs, soit à l'état broyé; dans le premier cas, ils sont déchargés directement dans les wagons du chemin de fer au moyen d'un culbuteur; dans le dernier, ils sont d'abord réduits par des moulins en graines de différentes grosseurs. L'expérience a montré que la meilleure construction pour les moulins à sel était celle des moulins à café ordinaires; la mine royale en possède sept pour les sels de potasse et cinq pour le sel gemme, en tout douze moulins qui ensemble peuvent moudre par heure 15000 kilogrammes de matières. Au sortir de ces moulins, le sel gemme passe encore sous des meules en pierre où s'achève sa pulvérisation.

La quantité d'eau qui se rassemble dans les différents réservoirs s'élève à 500 litres par minute; ces eaux sont extraites par le puits Von der Heydt au moyen d'une machine à haute pression et à traction directe de 200 chevaux; il y a en outre une petite machine de 16 chevaux installée sur un puits de secours de 70 mètres de profondeur.

Les mineurs descendent et remontent par le puits Von der Heydt, et la cage qui les porte est munie d'un blindage l'un parachute du système White et Grant.

ur la ventilation des travaux, l'air extérieur entre par xtraction, traverse les galeries, passe, au moyen

des cheminées, dans l'étage supérieur et en sort par le puits Von der Heydt.

Outre les petites machines qui servent à l'alimentation des douze chaudières à vapeur, il y a en tout, pour l'extraction, l'épuisement, la préparation mécanique et la trituration des sels, neuf machines à vapeur produisant ensemble 475 chevaux de force.

VI. — Importance du gisement salin de Stassfurt pour l'agriculture, le commerce et l'industrie.

Lorsqu'on commença à creuser les puits de Stassfurt, la Prusse produisait avec ses salines 107 050 000 kilogrammes de sel; or la consommation du sel de cuisine seule s'élevait à 128 550 000 kilogrammes (7^{kil},70 par tête, proportion qui est restée la même depuis vingt-cinq années, chose assez caractéristique); si l'on ajoute que la Prusse s'était engagée à approvisionner de sel le royaume de Saxe et d'autres petits États, et que la nourriture des bestiaux, le commerce et les fabriques en demandaient des quantités considérables, on verra facilement que la fabrication d'alors atteignait à peine les 75 pour 100 de la consommation, et l'on était obligé d'en tirer tous les ans plus de 25 millions de kilogrammes de l'étranger. On voulait avant tout remédier à cet état de choses, et le but a été atteint, car la production du sel gemme et du sel raffiné s'élève aujourd'hui à 175 millions de kilogrammes. On a en même temps découvert à la partie supérieure du gîte un minéral précieux auquel on ne songeait guère en creusant les puits, bien que les premiers sondages en eussent déjà révélé l'existence.

Le sel gemme de Stassfurt est ordinairement assez pur; il se compose de 94 $\frac{1}{2}$ pour 100 de chlorure de sodium, et 5 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'anhydrite. Quand il doit servir aux usages domestiques, on le débarrasse de cette dernière substance,

et le sel à manger désigné dans le commerce sous le nom de « kristallsalz » ne renferme plus que 1 pour 100 d'anhydrite. D'après Heine (*Chemische Untersuchungen der Soolen und Salze der Provinz Sachsen*), les sels des salines contiennent :

A Dürrenberg ..	95,79	pour 100 de chlorure de sodium.
A Halle........	95,51	»
A Schönebeck...	95,40	»
A Artern.......	94,81	»

Ainsi, sous le rapport de la pureté, le sel gemme de Stassfurt se trouve placé un peu après le sel des salines, mais ce dernier est bien inférieur au kristallsalz. Cependant, l'usage du sel gemme dans l'économie domestique est encore assez restreint; la dureté de son grain, son poids spécifique plus élevé qui trompe les personnes habituées à apprécier au volume la quantité de sel nécessaire aux opérations culinaires, lui donnent une infériorité marquée sur le sel raffiné aux yeux d'un public qui n'est pas exempt de préventions; et comme le prix du sel gemme est le même que celui du sel raffiné (23fr,75 les 100 kilogrammes en Prusse), on ne montre aucune disposition à adopter le sel gemme pour la cuisine. Les fabriques au contraire, notamment celles de soude artificielle, et la nourriture des bestiaux demandent tous les ans des quantités considérables de sel gemme. Le sel destiné à ces usages n'est soumis à aucun droit, son prix est seulement un peu plus élevé que le prix de revient (1), et la vente en augmente tous les jours.

(1) Les prix de vente en 1864 étaient :

	fr.	
Pour le sel gemme en blocs..................	0,625	les 100 kil.
» broyé	0,750	»
» le kristallsalz en blocs..................	1,455	»
» broyé	1,625	»
sel pour les bestiaux broyé........ ..	2,000	»
en pain à lécher..	2,875	»

De grandes quantités vont déjà à l'étranger, dans les raffineries du Schleswig-Holstein et de Hollande, dans les fabriques de soude étrangères, et même en Angleterre.

A la mine prussienne, la vente du sel gemme dans les trois dernières années s'est élevée en moyenne à 42 465 000 kilogrammes qui se répartissent ainsi :

Pour l'économie domestique.......	4 755 000	kilogrammes.
» la nourriture des bestiaux.....	9 765 000	»
» les fabriques...............	27 945 000	»

En Anhalt, on n'attache pas une grande importance à l'exploitation du sel gemme, dont l'extraction annuelle ne dépasse pas de beaucoup la consommation du duché, 150 000 kilogrammes environ.

Cependant, quelque important que soit le rôle que le sel gemme de Stassfurt joue dans l'industrie, la valeur capitale du gisement est dans l'exploitation de la couche de kalisalz. Quelque prix en effet que la Prusse pût attacher à mettre sa production en rapport avec ses besoins, le sel gemme de Stassfurt ne ferait pas défaut au reste du monde, auquel les autres gisements exploités, les sources salées et les eaux de la mer fournissent des quantités inépuisables de sel. Il n'en est pas de même de la potasse, nécessaire à la fois à l'agriculture, au commerce et à l'industrie.

Les sources de ce produit sont très-rares et peu abondantes, car on n'a pas encore réussi à extraire avec avantage les énormes quantités de potasse que renferment les roches feldspathiques (granit, porphyre, etc.), et jusqu'à présent on obtenait la potasse à l'état de : *potasse* (carbonate de potasse), dans les cendres de végétaux (Amérique, Russie, Hongrie, Illyrie), et les résidus de la distillation des mélasses de betteraves; *salpêtre* (azotate de potasse), par le lessivage de terres légères et perméables imprégnées de substances animales azotées et de carbonates alcalins

dans les grottes de Ceylan et au Bengale; *sulfate de potasse et chlorure de potassium*, produits secondaires des salines que l'on retire également des eaux de la mer et des cendres des plantes marines, notamment des varechs.

Il n'y a point d'autres sources de sels de potasse, du moins elles sont insignifiantes, comme la potasse du suint des moutons, dont on a fait beaucoup de bruit ces temps derniers; et il est bon d'ajouter que la plus importante de celles qui ont été signalées plus haut, celle qui donne le carbonate de potasse, commence déjà à tarir.

On peut apprécier dès maintenant toute la valeur du gisement de kalisalz de Stassfurt, que l'on peut considérer comme inépuisable; du reste, le rapide essor et les succès de l'industrie potassique qui s'est créée à Stassfurt témoignent suffisamment que nous avons affaire à une nouvelle source appelée à donner une autre direction au commerce actuel de la potasse, et une plus grande extension à ses usages.

Nous avons vu qu'à Stassfurt la potasse est simplement unie au chlore, et ne se rencontre que dans la carnallite. Cette carnallite, à cause du chlorure de magnésium qu'elle renferme, ne peut être employée dans sa composition première que dans des cas assez rares; aussi les sels bruts sont-ils raffinés par des fabriques, aujourd'hui au nombre de quatorze dans le voisinage immédiat de Stassfurt. On y sépare, par dissolution au moyen de la vapeur ou de l'eau chaude, et par cristallisation, le chlorure de potassium du chlorure de magnésium et des autres corps étrangers, et l'on obtient un produit qui renferme 80 pour 100 de chlorure de potassium, du chlorure de sodium et de faibles quantités de chlorure de magnésium. Ce procédé simple ne diffère pas de celui qui est employé pour extraire le chlorure de potassium des eaux mères des salines. Toutefois, le prix actuel de la potasse demande que ces opérations soient condui-

es avec économie, et que l'on évite autant que possible les léchets de matières premières. De ce côté, il reste à faire plus encore que ce qui a été fait, car la perte en chlorure de potassium s'élève actuellement aux 33 pour 100 de la quantité de potasse contenue dans les sels bruts (1). Indépendamment de la quantité de carnallite employée directement par les agriculteurs pour amender les terres, ou par les confiseurs pour préparer de la glace, les fabriques de potasse ont retiré, dans le courant de 1864, des mines royales et ducales, 115 000 000 de kilogrammes de sels bruts (2). La

(1) Cette quantité perdue reste en partie dans les résidus insolubles de la première dissolution, en partie dans les sels qui se déposent lors de l'évaporation des eaux mères, et enfin dans les dernières eaux mères de la fabrication. Les résidus insolubles de la dissolution sont entassés à côté des fabriques, les dernières eaux mères s'écoulent à la rivière.

Les premiers résidus contiennent sur 100 parties :

Sulfate de chaux	4,8
Sulfate de magnésie	29,1
Chlorure de sodium	54,1
Chlorure de potassium	3,1
Chlorure de magnésium	3,0
Résidus insolubles	0,3
Eau de composition	5,6
	100,0

Ces résidus offrent un mélange très-favorable pour la préparation du sel de Glauber.

Les dernières eaux mères contiennent sur 100 parties :

Sulfate de magnésie	2,5
Chlorure de sodium	0,2
Chlorure de potassium	0,3
Chlorure de magnésium	30,2
Corps solides	35,2
Eau	64,8
	100,0

On s'occupe dès maintenant à en retirer des composés de magnésie.

(2) En 1864, les prix par 100 kilogrammes de sel brut étaient fixés à $2^{fr},12$ pour le sel en morceaux et à $2^{fr},25$ pour le sel broyé. Les sels bruts contiennent, on le sait, 16 à 18 pour 100 de chlorure de potassium.

transformation du chlorure de potassium en d'autres sels de potasse ne s'effectue pas aujourd'hui à Stassfurt; aussi, comme les usages du muriate lui-même sont assez bornés, les produits de l'industrie de Stassfurt sont conduits dans d'autres fabriques où ils servent à la préparation des composés les plus variés. Dans les fabriques de salpêtre par exemple, on emploie le chlorure de potassium à la conversion du salpêtre à base de soude du Chili en salpêtre à base de potasse; mais comme les besoins de salpêtre et par conséquent de chlorure de potassium sont limités, le gouvernement prussien a récemment accordé une prime qui rend possible la transformation du chlorure en sulfate et en carbonate de potasse. Stassfurt se trouve ainsi doté de deux branches d'industrie toutes nouvelles, importantes non-seulement pour le commerce national, mais aussi pour l'agriculture, et tandis que l'année dernière encore, le Zollverein, qui ne possède que de faibles sources de potasse, demandait au dehors 8 200 000 kilogrammes de potasse à un prix élevé, la Prusse s'est affranchie du tribut qu'elle payait autrefois à l'étranger pour la potasse et les produits que l'on en retire, et elle en exporte aujourd'hui des quantités considérables.

Si l'on veut saisir toute l'importance de cette découverte pour le commerce et l'industrie, il suffit de quelques indications sur les usages des composés de la potasse.

Le *chlorure de potassium* s'emploie pour la fabrication de l'alun, les mélanges réfrigérants et la fabrication du salpêtre;

L'*iodure de potassium* } dans la photographie;
Le *bromure de potassium* }

Le *cyanure de potassium* pour la préparation des dissolutions métalliques, l'argenture galvanique, la dorure, etc.;

Le *carbonate de potasse* (potasse) pour la fabrication du savon, le blanchissage, la teinture, la fabrication

du verre, la préparation d'une série de produits importants;

Le *sulfate de potasse* pour la fabrication de l'alun et du verre, et la préparation de la potasse;

Le *chlorate de potasse* pour la préparatien de l'oxygène, les amorces et les feux colorés;

Le *carbonate de potasse* dans la peinture;

Le *cyanoferrure de potassium* dans la peinture, pour les bleus de Berlin et de Paris;

Le *silicate de potasse* comme verre soluble;

L'*acétate de potasse* pour le blanchissage, la peinture et les savonneries.

La plupart des combinaisons de la potasse sont en outre indispensables dans la médecine et les laboratoires de Chimie.

La découverte de Stassfurt, que l'industrie utilisa dès le principe, excita également au plus haut point l'intérêt des agriculteurs et de ceux qui s'occupent de Chimie agricole. L'importance des substances minérales du sol pour la nourriture et le développement des plantes est si généralement reconnue, la crainte de l'épuisement rapide des terres par la manière dont on les cultive aujourd'hui est tellement répandue, que l'on accepte avec empressement tout nouvel engrais qui peut satisfaire aux besoins toujours croissants de l'agriculture. Parmi les substances que la culture actuelle demande tous les jours en plus grande quantité, les alcalis occupent le premier rang à côté des phosphates, car on sait que les végétaux ont le plus grand besoin de potasse. Or, tandis que les générations à venir sont abondamment pourvues d'engrais phosphatés par les ossements apportés de toutes les parties du monde et par les phosphates minéraux (guano, phosphates d'Estramadure et de Westphalie), on n'avait pas, avant la découverte du gîte de Stassfurt, le moyen de remédier à l'appauvrissement du sol en potasse, appauvrissement qui accompagne

la plupart des maladies des plantes, et qui a été signalé bien des fois dans les terres fatiguées de trèfle et de betteraves (1). D'un autre côté, la cendre de bois, la seule substance contenant de la potasse qui fût abordable pour l'agriculteur en raison de son prix modéré, voyait son usage diminuer tous les jours avec celui du bois comme combustible. La culture profonde et le drainage faisaient, il est vrai, participer une couche de terre plus épaisse à la nourriture des plantes, et accéléraient l'efflorescence des substances minérales potassiques contenues dans le sol; mais ce moyen artificiel, mécanique on chimique, avait aussi des limites naturelles qu'il ne fallait pas dépasser. Le dernier moyen auquel l'agriculteur avait recours, l'emploi des plantes à longues racines (luzerne, trèfle, etc., dont les racines pénètrent à 50 centimètres de profondeur et arrachent au sous-sol ses substances solubles), n'était qu'un palliatif qui n'aurait pas empêché la crise dont on était menacé de se présenter d'une manière plus grave lorsque le sous-sol se serait ainsi épuisé. En outre, la culture des betteraves et celle des plantes

---

(1) Le Dr Grouven a trouvé dans 100 parties de cendres de :

Trèfle malade.......	3,32	pour 100 de potasse.
Trèfle sain.........	35,50	» »

D'après Rimpan, 100 parties de terres contenaient :

dans un sol fatigué de trèfle.........	3 parties de potasse	et 5,5 de carbonate de soude.
dans un sol produisant de bon trèfle..	13,1 » »	et 8,5 » »

Une semblable proportion se rencontra dans des betteraves malades; 100 parties de cendres contenaient :

	BETTERAVES		
	saines.	modérément malades.	très-malades.
Potasse..................	30,50	26,8	19,0
Carbonate de soude........	2, 2	0,7	3,4
Sulfate de magnésie........	1, 8	0,4	0,4

Liebig attribue également la maladie de la vigne, des pommes de terre et du mûrier à l'épuisement du sol en potasse et en acide phosphorique.

fourragères augmentait constamment; et, par la raison que de grandes quantités de potasse étaient ainsi enlevées à la terre, les besoins de l'industrie déterminaient la création de fabriques de potasse de betteraves ou de marc de raisin, où l'on transformait en produits marchands les sels de potasse contenus dans les plantes, qui se trouvaient ainsi complétement enlevés à la terre (1).

Sous le rapport de la quantité, le puissant gisement de carnallite de Stassfurt assure sans doute un remède contre cet appauvrissement du sol, mais la composition qualitative des sels bruts présente dans l'agriculture des inconvénients de nature chimique ou physique, qu'il faut s'attacher à détruire, car ils paralyseraient les effets avantageux de la potasse et pourraient même entraîner des inconvénients. Les sels livrés au commerce se composent d'un mélange de:

Chlorure de potassium...... } carnallite,
Chlorure de magnésium..... }
Sulfate de magnésie et chlorure de sodium.

Parmi ces substances, le chlorure de potassium a une véritable efficacité; le sel marin et le sulfate de magnésie sont également d'utiles amendements par suite de la propriété précieuse qu'ils possèdent de dissoudre et de fixer les ma-

(1) Dans un champ d'un arpent (678 mètres carrés) ensemencé de betteraves, on retire en une seule récolte 72 kilogrammes environ de potasse, dont 22 kilogrammes dans les feuilles et 50 kilogrammes dans la betterave elle-même. Les produits de l'incinération des feuilles sont répandus sur le sol, mais les sels de potasse de la betterave proprement dite, qui se retrouvent finalement dans les mélasses livrées par les fabriques de sucre aux distilleries d'alcool, sont en grande partie perdus pour le sol, car les résidus des mélasses sont presque entièrement transformés en potasses brutes par l'évaporation et la calcination, et vendus dans cet état aux salpêtriers, aux savonniers, etc. La production annuelle des environs de Magdebourg seule s'élève à environ 4 500 000 kilogrammes de potasses brutes. Nous n'avons pas de données statistiques sur la production des potasses de marc de raisin, cependant la quantité de potasse vendue dans le commerce à l'état de tartrate démontre qu'elle atteint un chiffre important.

tières nutritives des végétaux (1); le chlorure de magnésium au contraire s'est montré, dans la plupart des cas, défavorable au développement des plantes. En outre, sa grande hygroscopicité est un obstacle à l'emploi des sels bruts, qui ne peuvent supporter un long transport, ni se conserver ailleurs que dans des lieux entièrement secs. La distribution sur le sol de la substance déliquescente, soit à la main, soit au moyen de machines, est également peu praticable.

Ces principaux inconvénients ont empêché une extension plus rapide et plus générale de l'usage des sels bruts dans l'agriculture. Jusqu'ici des succès incontestables ont suivi leur emploi dans les terres légères dont la porosité facilite l'enlèvement du chlorure de magnésium par la pluie et les eaux du sol; la couche supérieure du terrain fixe alors entièrement les sels de potasse dissous, très-peu seulement le sel marin, et presque pas le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium. On a également essayé de répandre le sel brut sur du fumier ou de le dissoudre dans les jus, parce que le chlorure de magnésium est décomposé par l'ammoniaque en liberté, et que d'un autre côté l'ammoniaque qui se volatilise se trouve ainsi fixée. Les expériences qui consistaient à mélanger le sel avec le guano, les os en poudre, etc., n'ont pas bien réussi, parce que ces mélanges sont trop hygrométriques et manquent d'homogénéité.

Il résulte de ce qui précède que le problème industriel à résoudre paraît être de trouver pour le kalisalz un état plus convenable qui, par l'enlèvement du chlorure de ma-

(1) Tout récemment, le sulfate de magnésie a été recommandé comme engrais, parce qu'on le rencontre dans les cendres de presque tous les végétaux. Les bons effets du sel de cuisine depuis longtemps constatés, paraissent tenir à la propriété que possède le chlorure de sodium, de dissoudre facilement les phosphates et d'autres substances peu solubles, et de les rendre assimilables.

gnésium et par la réduction de l'engrais salin en poudre fine et sèche, permette de généraliser l'usage de cet amendement dans l'agriculture. Plusieurs industriels de Stassfurt s'occupent de cette recherche, et, depuis un certain temps déjà, le D[r] A. Franck fournit un « kalisalz préparé » par une méthode particulière, conformément aux indications précédentes, et qui s'est attiré la faveur des agriculteurs.

Avec les bas prix actuels du chlorure de potassium pur, ce sel pourrait lui-même être utilisé avec avantage dans beaucoup de cas. Il n'est pas besoin d'autres preuves pour montrer que les sels de potasse de Stassfurt sont appelés à jouer un grand rôle dans l'agriculture, et que par suite leur consommation ira continuellement en augmentant.

EXPLICATION DES FIGURES DE LA PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe du bassin de Magdebourg-Halberstadt.
Fig. 2. — Coupe du gisement salin (perpendiculairement à sa direction).
Fig. 3. — Cordons d'anhydrite dans le sel gemme.
Fig. 4. — Rognons de boracite.
Fig. 5. — Paillettes de fer oligiste de la carnallite (vues au microscope).
Fig. 6. — Plan de la mine royale de Stassfurt.
Fig. 7. — Coupe suivant AB.

DE QUELQUES RECHERCHES SUR LE JUS DE LA CANNE A SUCRE
et sur les modifications qu'il subit pendant le travail d'extraction à l'île Maurice;

PAR M. LE D[r] E. ICERY,
Président de la Chambre d'Agriculture de l'île Maurice.

(Mémoire présenté à la Chambre d'Agriculture le 16 mars 1865.)

PRÉAMBULE.

Ayant cherché pendant ces deux dernières années à nous rendre un compte exact des diverses modifications que subit le jus de la canne pendant le travail d'extraction du sucre, tel qu'il est pratiqué dans cette colonie, nous avons été insensiblement conduit à étendre nos études à cette plante elle-même, et nous avons peu à peu repris toutes les questions que comporte son histoire. Nous nous proposons, dans un rapide exposé, de reproduire d'abord les notes que nous avons recueillies sur les points qui méritent de fixer plus particulièrement l'attention du planteur. Mais avant de faire connaître les résultats de nos observations, quelques mots sur les premiers développements de l'industrie sucrière ne seront sans doute pas déplacés ici.

Originaire de cette région qu'on désigne aujourd'hui sous le nom d'Indo-Chine, la canne à sucre y fut exclusivement cultivée depuis la plus haute antiquité jusque vers le milieu du XIII[e] siècle, époque à laquelle les marchands qui faisaient en Asie le commerce du sucre commencèrent à pénétrer dans les contrées situées au delà du Gange, où ils conquirent cette précieuse plante qui dès lors ne tarda pas à se propager en Arabie, en Syrie et en Égypte. Elle fut introduite à Chypre et en Sicile à la fin du siècle suivant; de là elle se répandit bientôt à Madère et aux Canaries, et devint plus tard, en Espagne et dans le midi de la

tandis que ceux dont les plantations se trouvaient situées dans la partie élevée et humide de l'île, malgré les plus intelligents efforts et les tentatives les plus répétées, ne réussirent jamais à retirer de la canne et la même quantité et surtout la même qualité de sucre. Nous verrons dans la suite de ce travail les causes qui présidaient d'une manière toute particulière à des perturbations si profondes et cependant restées sans explication suffisante.

Les avantages que nous avons retirés d'une fabrication mieux comprise et mieux dirigée ont été toutefois en partie amoindris par les inconvénients inséparables de l'extension trop grande donnée sur le même sol à une culture unique.

Je ne désire pas agiter ici cette question dont l'importance est trop grande pour être traitée d'une manière accidentelle; je veux seulement appeler l'attention sur un fait qui ne doit pas être étranger à certaine modification attribuée au jus de la canne. J'aurai en effet à rechercher plus loin si les altérations ou maladies qui ont été signalées comme propres à la canne, en se développant dans cette plante et en modifiant plus ou moins son organisation et ses apparences, agit égalcment sur la nature et la proportion des diverses substances dont son suc est formé.

On a reproché et l'on reproche encore avec une sorte de complaisance à l'industrie sucrière des colonies de se laisser guider par une aveugle pratique, et de dédaigner les améliorations que la science ne tarderait pas à introduire dans les procédés d'extraction, si les planteurs, moins dominés par une vieille routine et des idées préconçues, voulaient acquérir une connaissance plus parfaite de la matière première qu'ils exploitent, et profiter de l'exemple que leur offre en Europe une industrie rivale dont les efforts intelligents ont été couronnés du plus complet succès. D'une manière générale, ces reproches sont injustes et ne peuvent provenir que d'une appréciation inexact

ce qui se pratique aux colonies. Si l'on a dit avec raison, il y a une trentaine d'années environ, que plus des deux tiers du sucre contenu dans la canne échappaient aux méthodes alors employées, ne peut-on pas répondre aujourd'hui avec autant de certitude que les $\frac{6}{10}$ au moins de ce sucre sont facilement obtenus dans les usines actuelles, grâce aux progrès réalisés et dont l'initiative n'a pas été toujours étrangère à l'industrie coloniale? Ces progrès ne résident toutefois que dans le perfectionnement et les profondes modifications qu'on a fait subir aux appareils d'évaporation qui, dans ce pays, se trouvent maintenant sur presque toutes les propriétés de quelque importance.

La méthode qui comprend particulièrement les soins à donner au jus de la canne pendant le travail évaporatoire n'a malheureusement pas subi les améliorations dont elle était susceptible; elle est aujourd'hui ce qu'elle était au commencement de ce siècle, malgré les tentatives dont elle a été souvent l'objet, tentatives qui sont toutes venues échouer devant des obstacles dont on n'a pas su généralement tenir compte. Si, par suite d'analyses pratiquées dans des conditions peu favorables, on a d'abord exagéré outre mesure l'importance des matières qui concourent avec le sucre à former le jus de la canne, on a en revanche, plus tard, trop négligé le rôle que jouent quelques-unes de ces substances pendant la fabrication du sucre. L'idée qui prédomine aujourd'hui dans la science sur la nature du vesou, qu'on considère comme l'eau sucrée à peu près pure, ne nous paraît pas, en effet, devoir être acceptée désormais sans restriction. Le vesou présente à l'état normal, dans des circonstances spéciales que nous ferons bientôt connaître, certaines modifications qu'il importe de bien apprécier, si l'on veut s'expliquer les résultats différents qu'on a souvent obtenus sous l'influence des mêmes procédés de fabrication. Cette composition si simple, attri-
au vesou, n'est donc pas seulement en opposition

avec la pratique journalière des sucreries; elle est encore contraire à une étude attentive et prolongée de la canne aux diverses époques de son développement. De là résulte dans la fabrication des difficultés et des entraves qu'on a bénévolement attribuées à l'inexpérience du planteur et à son prétendu désir de ne pas s'écarter de la voie tracée avant lui.

Le hasard, cette providence de toutes les industries naissantes, a, dès l'origine de la sucrerie coloniale, dévoilé les principales indications auxquelles devait satisfaire le jus de la canne pendant le travail évaporatoire pour fournir en quantité suffisante un sucre de bonne qualité. Aussi, quels qu'aient été les appareils employés, on ne s'est jamais écarté de l'ancienne méthode, qui restera une nécessité aussi longtemps que la législation actuelle ne nous permettra pas, par l'emploi immédiat du noir animal, de fabriquer de premier jet du sucre raffiné.

Dans l'état présent de notre marché et avec toutes les éventualités contraires qui pèsent si lourdement sur la production de cette colonie, une réforme aussi complète n'est pas réalisable. Les colons ne peuvent donc pas, comme les fabricants betteravistes, déterminer à l'avance la marche à imprimer à leur fabrication, et fixer d'une manière absolue la qualité qui, avec les procédés dont ils disposent, doit leur fournir la plus grande somme du produit à réaliser. Limités dans leur action et obéissant à des exigences inconnues aux fabricants européens, les planteurs ont à calculer non pas le plus fort rendement d'un volume déterminé de vesou, mais le prix le plus rémunérateur que cette même quantité de jus de canne leur fournira, selon les nuances réclamées par les marchés coloniaux, nuances qui sont loin d'être en rapport avec la richesse saccharine du produit obtenu. Sous l'empire d'une telle situation, on doit donc s'attendre à constater de notables différences dans les résultats fournis par l'examen des sirops secon

daires qui proviennent d'une usine, suivant les types plus ou moins recherchés qu'elle fabrique ; car, ainsi que je le ferai voir plus tard, les premières qualités obtenues à l'aide de nos procédés actuels ne peuvent être réalisées qu'en sacrifiant une quantité de sucre beaucoup plus considérable qu'on ne le pense généralement. Et cette perte sera d'autant plus manifeste, que le vesou employé se sera trouvé dans une des conditions auxquelles je ferai allusion à la fin de ce travail.

Je vais commencer par examiner le degré de pression auquel on peut arriver à l'aide des moyens aujourd'hui en usage à Maurice, c'est-à-dire déterminer le rendement obtenu au moulin, des différentes espèces de cannes, et l'influence produite sur les qualités extérieures et la composition intime du vesou par la force plus ou moins grande employée à exercer cette pression.

J'exposerai ensuite les principaux caractères physiques qui distinguent le jus de la canne fraîchement exprimé, et j'indiquerai les particularités qui, fournies par l'examen microscopique, m'ont paru dignes de fixer désormais l'attention des planteurs.

Dans une seconde partie, j'examinerai les propriétés chimiques du vesou, et j'insisterai particulièrement sur certaines substances dont la nature et le mode d'action n'ont peut-être pas été jusqu'à présent suffisamment déterminés. Enfin, dans une troisième partie, je tâcherai de préciser les causes de la principale altération subie par ce liquide pendant le travail évaporatoire à l'aide des procédés mis en usage dans cette colonie.

PREMIÈRE PARTIE.

I. Extraction du vesou. — *Anciens moulins. — Moulins perfectionnés. — Rendement qu'ils fournissent. — Nouveau moyen d'apprécier facilement ce rendement. — Influence de la pression sur les qualités du vesou. — Conséquences qui en résultent dans la pratique.*

La cause de la perte la plus considérable éprouvée pendant longtemps dans la fabrication sucrière de cette colonie a été, sans contredit, l'action insuffisante des appareils employés à écraser la canne. Les premiers moulins dont on a d'abord fait usage consistaient en trois rouleaux de fonte placés verticalement et auxquels des bêtes de trait communiquaient le mouvement à l'aide d'un système de roue dentée. Une première amélioration apportée à ce système aussi grossier que défectueux a été l'emploi d'une force plus effective et plus régulière fournie par l'action du vent ou de l'eau. Peu après la vapeur fut appliquée aux moulins à cannes, et ces appareils acquirent en même temps des perfectionnements qui leur ont permis de fonctionner avec une précision et une puissance jusqu'alors inconnues. Le premiers moulins de ce genre introduits dans le pays laissaient cependant encore beaucoup à désirer; l'irrégularité et la vitesse trop grande du mouvement imprimé à l'appareil, ainsi que la résistance insuffisante de ses principales pièces, ne permettaient pas de pousser assez loin la pression pour obtenir en vesou plus de 45 à 50 du poids de la canne.

Dans ces derniers temps, des machines parfaitement confectionnées, et mues par une force motrice en rapport avec la résistance à vaincre, ont apporté à leur suite un véritable progrès. Grâce à l'emploi de ces appareils perfectionnés, le rendement en vesou a augmenté de 25 pour 100 environ.

De nombreuses expériences ont été faites hors de cette

colonie pour déterminer la quantité de jus qui pouvait, en moyenne, être retirée de la canne à l'aide des divers moulins actuellement appliqués à l'industrie sucrière. Il m'a paru intéressant de répéter ici ces expériences, car on ne saurait ajouter une trop grande importance au résultat fourni par cette première partie du travail de nos usines.

On pouvait prévoir, sous ce rapport, de notables différences résultant non-seulement de la perfection plus ou moins grande des appareils utilisés, mais encore de la manière dont ceux-ci sont dirigés, et de la nature ainsi que de l'âge des cannes manipulées.

Les moulins de grandes dimensions exigent, pour opérer une pression convenable, que les cylindres soient toujours alimentés d'une grande quantité de cannes. Aussi doivent-ils être l'objet d'une surveillance toute particulière qu'il n'est pas, malheureusement, facile d'obtenir. J'ai vu de ces puissantes machines, mues par une force nominale de 60 et 80 chevaux-vapeur, ne pas produire plus d'effet qu'un moulin trois ou quatre fois moins fort, et ne donner en vesou que 55 pour 100 du poids des cannes manipulées. Le rendement, quelle que soit la force utilisée, dépendra essentiellement de la manière dont la pression sera dirigée, et aussi souvent que celle-ci ne sera pas régulièrement exécutée, on ne retirera de l'emploi des puissants moulins dont nous disposons actuellement que l'un des avantages qu'ils présentent, de moudre journellement une plus grande quantité de cannes.

On sera peut-être peu disposé à admettre que des usines, d'ailleurs parfaitement conduites, n'obtiennent quelquefois, à l'aide de fortes et dispendieuses machines, qu'un rendement égal ou à peine supérieur à celui que réalisaient d[illegible] ins d'une puissance bien moindre. Tout observa-
[illegible] tif qui parcourra les sucreries de cette colonie
[illegible]onnaître la justesse de cette observation; il sera
[illegible]ir le peu de soin apporté généralement à cette

partie du travail, et pour peu qu'il examine la bagasse s'échappant des cylindres, il la trouvera souvent encore imprégnée d'une quantité de liquide sucré égale à la moitié de celle du vesou extrait. Hâtons-nous d'ajouter qu'il est au contraire des établissements où les choses se passent différemment, et où la pression produite est constamment en rapport avec la force de l'appareil employé.

Apprécié d'une manière générale, le produit qui peut être fourni par les moulins perfectionnés qu'on trouve installés sur la plupart des grandes propriétés doit être évalué à 75 pour 100 du vesou contenu dans la canne, soit les trois quarts du liquide à extraire. L'espèce de cannes exploitées et le degré de résistance que présentent celles-ci influencent nécessairement ce chiffre dont les limites extrêmes, d'après mes expériences, sont 84 pour 100 et 69 pour 100.

De toutes les cannes, celle qui est la plus facilement comprimée et qui donne le plus de vesou est la Bellouguet ou canne violette de Java; après elle viennent la canne Diard, la canne d'Otaïti, la Penang, la Guinghan et la bambou.

La méthode qu'on a suivie pour apprécier le rendement d'un moulin consiste à peser préalablement les cannes passées au moulin, et ensuite à mesurer le vesou obtenu ou à déterminer le poids de la bagasse produite. Cette méthode comporte des pesées embarrassantes en raison de la quantité énorme des matières employées, et ne présente pas ces conditions d'exactitude dont toute expérience doit être entourée. Aussi peut-on constater dans les auteurs qui ont traité cette question une grande divergence de chiffres.

Je proposerai une méthode beaucoup plus simple qui permettra d'entreprendre ces sortes de recherches sans avoir à tenir compte de poids considérable, et sans avoir à s'inquiéter de la quantité de cannes employées.

Il suffira de connaître, par une expérience préalable, le

quantité de matière ligneuse que renferment, pour 100, les cannes soumises au moulin dont on veut déterminer le produit ou rendement. Ceci une fois établi, on prend une certaine quantité de la bagasse humide provenant du moulin, environ 250 grammes, en ayant soin de la choisir dans un état de compression qui représente en moyenne le résultat de l'action ordinaire des cylindres. On pèse cette bagasse, et, après l'avoir introduite dans un petit sac en forte toile afin d'éviter toute perte ultérieure, on la soumet à un rapide lavage à l'eau tiède, puis à une dessiccation complète à l'étuve, et l'on en détermine de nouveau le poids : la différence entre les deux pesées donne la quantité de vesou restée dans la bagasse et par conséquent échappée à la pression du moulin.

Soit B = le poids de la bagasse humide; B' = le poids de la bagasse sèche; C = le poids de la substance ligneuse contenue dans 100 parties des cannes passées au moulin : on aura

$$\frac{100\,B'}{C} - B = x$$

ou la quantité de vesou extrait correspondant à B de bagasse fournie par le moulin. La quantité de cannes correspondant à ce même poids B de bagasse étant représentée par $\frac{100\,B'}{C}$, on voit que le rendement d'un moulin quelconque peut facilement être obtenu à l'aide de deux pesées successives d'une petite quantité de la bagasse qu'il produit; car, à la rigueur, on peut se dispenser de déterminer C par une épreuve spéciale, cette quantité ne présentant pas de grandes variations et étant généralement 10 en moyenne pour des cannes de belle venue des espèces Bellouguet et Diard, et 11,5 pour les autres espèces.

Afin de faciliter cette opération j'en indiquerai l'exemple suivant :

Un moulin de la force de 40 chevaux agissant sur des

cannes Guinghan de repousse qui contenaient 11,7 de ligneux pour 100 a donné une bagasse dont une partie, parfaitement conforme par son aspect et par son état de compression à l'ensemble de la bagasse produite, pesait humide $207^{gr},63$, et sèche $87^{gr},30$. Pour avoir, d'après la formule indiquée plus haut, la quantité de vesou extrait pour $207^{gr},63$ de bagasse humide, il faut ajouter deux zéros à 87,30, diviser ce chiffre par 11,5, et du quotient retrancher 207,63, ce qui donne $551^{gr},5$. Comme le quotient ci-dessus $759^{gr},1$ n'est autre chose que la quantité de cannes qui a fourni la bagasse soumise à l'expérience, il est évident que le rendement du moulin sera, en définitive, donné par la proportion :

$$759,1 : 551,5 :: 1 : x = 0,726.$$

On voit en même temps que la quantité de vesou étant 1 — 0,115, il en est resté dans la bagasse 0,159, d'où il résulte qu'en chiffres ronds, sur 100 du jus contenu dans ces cannes Guinghan, il en a été extrait 82, et 18 ont échappé à l'action du moulin.

Nous devons maintenant nous demander si l'on retire de la canne, par une augmentation de pression, une quantité de sucre toujours proportionnelle à la quantité de vesou obtenu ; en d'autres termes, si pour tous les degrés de pression le vesou possède les mêmes qualités, et si les éléments qui le constituent se présentent dans les mêmes proportions respectives. Il pourrait arriver, dans le cas où cette proportionnalité serait rompue, que l'avantage résultant d'un volume plus considérable de vesou fût amoindri par de nouvelles propriétés acquises qui troubleraient les opérations subséquentes et rendraient, en définitive, l'extraction du sucre moins facile et plus dispendieuse. C'est là, certes, une question qui méritait d'être examinée sérieusement et qui cependant n'a jamais été étudiée. On

On pense généralement que les dernières portions du jus extrait de la canne sont semblables à celles qui s'écoulent tout d'abord, et les personnes qui se sont préoccupées dans différentes colonies de multiplier la force compressive des moulins n'ont jamais douté de cette similitude. Quelques personnes semblent même attribuer une richesse saccharine plus grande au vesou qui s'échappe sous l'influence des derniers efforts de pression. Les recherches que j'ai faites pour éclaircir ce point jusqu'ici resté dans l'ombre conduisent forcément à admettre une opinion tout opposée. La quantité de sucre, passé un certain degré de pression, diminue à mesure que celle-ci augmente; et les autres substances, comme les principes azotés et les sels minéraux, subissent un mouvement en sens inverse, c'est-à-dire qu'elles augmentent avec la pression. Ce résultat est des plus manifestes et se traduit par des différences de poids auxquelles on serait loin de s'attendre.

Mais quelles sont les causes de pareilles modifications? On les chercherait vainement ailleurs que dans la constitution même de la plante et l'inégale résistance de ses différentes parties. Les portions médullaires étant en effet pourvues d'un suc plus sucré et offrant moins d'obstacle à l'action de la presse ou des cylindres, laissent facilement échapper le liquide qui les imbibe, tandis que l'écorce et la portion qui lui est concentrique, moins riches en sucre, sont de beaucoup moins accessibles et retiennent plus longtemps le jus dont elles sont imprégnées.

Voici quelques résultats qui viennent à l'appui de ce fait et qui donnent la mesure des différences observées dans ces circonstances, quelles que soient les parties de la canne on examine, que les nœuds soient ou non comprimés les entre-nœuds. Une certaine quantité de cannes guet blanches a été soumise d'abord à une pression le à celle qu'exerce un moulin fournissant un renl'environ 60 pour 100, puis à une seconde pres-

sion équivalant à celle d'un moulin capable de donner 78 pour 100.

Le vesou obtenu dans le premier cas était propre et limpide; dans le second cas sa limpidité était troublée et il renfermait une proportion plus grande de débris organiques. Après avoir été filtrée avec soin, ils ont été analysés dans des conditions identiques.

	DENSITÉ.	QUANTITÉ de sucre pour 100.	POIDS des matières albuminoïdes pour 100.	POIDS des cendres pour 100.
Vesou de 1er jet......	1084	19,8	0,18	0,20
Vesou de 2e jet.......	1079	18,9	0,27	0,22

Des cannes Penang, traitées de la même manière, ont donné :

	DENSITÉ.	QUANTITÉ de sucre pour 100.	POIDS des matières albuminoïdes pour 100.	POIDS des cendres pour 100.
Vesou de 1er jet.....	1080	19,6	0,16	0,13
Vesou de 2e jet.	1078	18,5	0,20	0,23

On voit dans ce second exemple que les différences sont plus nettement tranchées que dans le premier, ce qui tient à ce que les cannes Penang offrent une résistance plus grande aux cylindres que les cannes Bellouguet.

D'après ce que je viens de rapporter, on peut aisément se rendre compte de plusieurs particularités qui se présentent dans la fabrication sucrière et qui ont été expliquées de diverses manières. Il est bien évident d'abord que le vesou retiré des cannes faiblement comprimées étant, d'une manière relative, plus riche en sucre et plus pauvre

en substances organiques et minérales, est d'un travail plus facile et fournit sous le même poids ou le même volume une quantité proportionnellement plus grande de sucre. Ce résultat n'est pas toutefois uniquement dû à la richesse saccharine plus marquée du jus, mais encore à la diminution de l'eau et des matières albuminoïdes et salines; car, à l'aide de nos procédés usuels, l'évaporation ne peut être prolongée sans provoquer une interversion de plus en plus marquée du sucre cristallisable, et cette transformation est aussi subordonnée à la quantité des principes organiques entraînés par le vesou.

Il me parait incontestable que c'est encore dans cette différence de qualités présentée par le vesou, selon le degré de compression auquel la canne a été soumise, qu'on doit chercher une explication rationnelle de la croyance générale qu'avec les mêmes moyens évaporatoires l'extraction du sucre était plus facile autrefois qu'aujourd'hui. Si l'on se rappelle que le premier progrès réalisé a été l'emploi de moulins perfectionnés, et que les appareils évaporatoires dont nous disposons maintenant n'ont été adoptés que longtemps après, il sera difficile, à moins de nier le résultat d'expériences précises et à la portée de tout le monde, de ne pas attribuer à une compression plus efficace des moulins ce que, bien à tort, pensons-nous, on considère comme le résultat d'une sorte de dégénération du jus de la canne. Je ferai voir plus loin, en poursuivant ces recherches, combien une telle idée est contraire aux faits qui s'offrent chaque jour à notre observation, et je compléterai alors ce qu'il me reste à dire du rôle qu'on accorde à cette prétendue dégénération sur la production du sucre.

II. Examen microscopique du vesou. — *Débris organiques qu'il contient. — Son aspect particulier. — Matière granulaire. — La constitution de cette matière. — Son influence sur la fermentation. — Possibilité de préserver le vesou de toute altération pendant vingt-quatre heures après la séparation de cette substance. — Procédé de fabrication qui pourrait être fondé sur son élimination. — Avantages qui en résulteraient.*

Le jus de la canne a été, à diverses époques, l'objet de nombreuses recherches. La Chimie a dévoilé les différentes substances dont l'ensemble constitue ce liquide, et a décrit avec plus ou moins de succès la nature intime et les qualités de ces substances; elle a en outre précisé les modifications propres à chacune d'elles, sous l'influence des agents qui sont utilisés dans la fabrication du sucre, et elle a ainsi mis le planteur en garde contre les causes d'altération qu'il avait à combattre. Mais si les propriétés chimiques du vesou ont été étudiées avec soin, on doit dire en revanche que son état physiologique a été complétement mis de côté. On ne trouverait pas, à ce sujet, d'indications précises dans les auteurs qui ont le plus récemment traité de la composition de la canne à sucre. Au premier abord on s'étonnera, sans doute, qu'après les examens minutieux qui ont été faits de la structure de cette plante, il soit encore nécessaire de soumettre le liquide qui en est extrait à de nouvelles investigations microscopiques, et qu'il soit surtout possible d'en déduire certains faits dignes de remarque.

Mais le vesou n'est pas seulement, ainsi qu'on le verra bientôt, un liquide dans lequel un certain nombre de substances organiques immédiates et minérales se trouvent dissoutes; il renferme en outre une matière organisée appréciable au microscope, et qui a, dans la fabrication du sucre colonial, une importance trop considérable pour que je n'appelle pas sur elle l'attention du fabricant et pour que

je n'en fasse pas l'objet d'un examen tout spécial. Je n'ai point à rechercher au point de vue physiologique la nature de ce corps et les fonctions qui lui sont dévolues dans l'accomplissement des phénomènes qui président à la nutrition de la canne et à la formation de son sucre; il n'entre pas dans le cadre que je me suis tracé d'agiter une pareille question et d'établir des hypothèses qui nous écarteraient sans profit de la voie à suivre. Je désire uniquement mettre en lumière un fait des mieux caractérisés et indiquer les conséquences qui, à notre insu, en découlent chaque jour dans nos usines pendant l'extraction du sucre.

Lorsque le jus de la canne est exprimé, quel que soit le moyen employé, la presse ou le moulin, il entraîne toujours avec lui des fragments de tissus et des débris de cellules qui, au bout d'un certain temps, forment au fond du vase où le vesou a été recueilli un dépôt plus ou moins abondant, selon le degré de compression auquel on a eu recours. A l'œil nu, ces particules étrangères au liquide sont facilement appréciables, et se présentent sous le microscope avec toutes les apparences propres aux matières contuses et déchirées qui proviennent des végétaux soumis à une forte pression. Il suffit généralement d'un repos de trois quarts d'heure pour que toutes ces matières se dégagent du liquide et se rassemblent dans ses dernières couches. Mais quelque prolongé que soit ce repos, durerait-il jusqu'aux premiers indices de la fermentation, le liquide, même dans ses parties supérieures, ne devient jamais limpide et conserve toujours un aspect lactescent. Lorsqu'on le porte dans cet état sous l'objectif du microscope, on constate cependant que tous les fragments et débris cellulaires en ont entièrement disparu. Si le jus de la canne était seulement formé par de l'eau tenant un certain nombre de corps en solution, il pourrait être plus ou moins coloré; mais, après la précipitation des débris organiques, il ne devrait pas conserver cette apparence louche qui le carac-

térise. Le vesou est en effet formé de deux parties distinctes, l'une liquide et l'autre solide. La première comprend l'eau tenant en solution des principes organiques immédiats et des substances salines, l'autre est constituée par des corpuscules ou granules tenus en suspension dans toute l'étendue du liquide et ne pouvant pas en être éliminés par les moyens qui servent à séparer les débris cellulaires les plus ténus. Ces petits corps sont globuleux et se composent d'une enveloppe mince, solide et transparente qui renferme une sorte de noyau ou matière semi-fluide. Ils ont de 0,003 à 0,005 de millimètre dans le sens de leur plus grand diamètre. Ces globules, que j'appellerai *matière granulaire* du vesou, font partie intégrante de ce liquide auquel ils donnent l'aspect légèrement lactescent qui lui est propre. Ils proviennent de la séve même de la canne, où on les retrouve à toutes les époques du développement de cette plante. Ils se précipitent à peine des couches supérieures du vesou abandonné à lui-même; mais ils peuvent facilement en être isolés à l'aide d'une filtration sur du papier joseph. Alors le vesou passe dépouillé entièrement de toute substance solide et se montre limpide et d'une nuance légèrement brune rappelant celle du sirop clarifié.

En cet état, chose remarquable, il peut être conservé près de vingt-quatre heures dans les conditions de température les plus favorables à la fermentation, sans qu'il éprouve la moindre altération indiquant un travail de cette nature; mais après ce temps il commence à changer d'aspect, il devient louche, et des corpuscules se développent dans son épaisseur : la fermentation débute alors pour suivre une marche très-lente, et ce n'est qu'au bout de deux jours, sous une température de 25 degrés centigrades, que des bulles bien formées apparaissent dans le liquide.

Lorsque le vesou a été seulement débarrassé des fragments de matière végétale qu'il entraîne toujours, la fer-

mentation au contraire s'y produit très-rapidement après son extraction; et, en quelques heures, la liqueur est devenue visqueuse. La fermentation, dans ce dernier cas, est près d'atteindre son terme, quand elle n'est pas encore commencée pour le vesou dont on a opéré la séparation des globules. Cette matière granulaire joue donc un rôle essentiel dans la fermentation du vesou, et doit être considérée comme le principal agent de l'altération qui débute dans ce liquide pendant les vingt-quatre premières heures environ qui suivent son extraction de la canne.

Le vesou qui est porté à l'ébullition se dépouille de la substance albumineuse qu'il renferme; et celle-ci, en se coagulant sous l'influence de la chaleur, s'empare de la matière globulaire qu'elle entraîne dans les flocons qui viennent se réunir à la surface du liquide. Cette albumine du jus de la canne a également une grande importance comme cause provocatrice de la fermentation, et c'est à elle qu'est uniquement due l'altération du vesou dont on a séparé la matière granulaire; car le vesou qui après l'ébullition a été entièrement débarrassé, à l'aide du filtre, de son albumine et de ses globules, peut se conserver parfaitement intact pendant au moins deux jours à une température de 30 degrés centigrades. Au bout de ce temps on voit se manifester dans son épaisseur un faible nuage, et le lendemain un léger crémore recouvre sa surface en même temps que sa couleur a changé; mais ce n'est qu'à la fin du troisième jour que la fermentation s'y déclare bien manifestement.

En résumé, le vesou, filtré à travers une toile et reposé, est un liquide toujours plus ou moins trouble ou lactescent et d'une teinte légèrement jaune-verdâtre d'autant plus prononcée, que la canne est plus mûre et que celle-ci (à peau rubanée ou à peau lisse) est d'une couleur plus foncée. A l'état normal et déduction faite des débris de tissus qui sont tout accidentels et peuvent être toujours isolés, il

est formé d'une partie solide granulaire et d'une partie liquide tenant en dissolution un certain nombre de substances organiques et minérales. La portion solide est constituée par des globules ou corps organisés qui sont suspendus dans toute l'étendue du liquide, et qui diffèrent essentiellement des autres principes végétaux contenus dans le jus de la canne. Ces globules, qui pendant la vie possèdent sans aucun doute des qualités physiologiques spéciales, sont de toutes les matières que renferme la canne celle qui jouit au plus haut degré du pouvoir de provoquer la fermentation alcoolique. Son action paraît commencer avec l'émission du vesou à l'extérieur, et elle devient toujours des plus manifestes au bout de deux à trois heures par une température supérieure à 20 degrés centigrades. La soustraction de ces globules a pour conséquence de retarder d'une journée la fermentation; et lorsqu'en même temps la substance albuminoïde est retirée, le vesou échappe à toute altération appréciable pendant deux journées entières.

Il suffit donc de porter rapidement à l'ébullition le vesou qui vient d'être extrait, et de le jeter aussitôt après sur un filtre, pour avoir une liqueur parfaitement limpide, qui peut être longtemps conservée sans altération.

D'une part, la propriété éminemment fermentescible du vesou sous l'influence des globules et de la substance albumineuse coagulable par la chaleur, et d'une autre part la possibilité d'éliminer ces corps en même temps que tous les débris organiques au moyen d'une rapide ébullition immédiatement pratiquée et suivie d'une filtration faite de manière à obtenir un liquide limpide, sont des faits qu'il suffit d'énoncer pour en faire comprendre l'importance. Ils pourraient sans aucun doute conduire à des résultats très-satisfaisants s'ils formaient la base d'un nouveau procédé appliqué à notre industrie sucrière.

Dans la pratique ordinaire de nos usines telles qu'elles

sont aujourd'hui disposées, ce procédé aurait trois avantages :

1° Éviter toute fermentation immédiate du vesou et pouvoir conserver celui-ci au moins une journée sans trace d'altération ;

2° Diminuer la formation du sucre incristallisable;

3° Agir sur un liquide limpide qui, concentré, conserve toute sa transparence et sa pureté première.

J'ai besoin d'ajouter quelques mots pour faire bien saisir ces deux derniers avantages. La substance globulaire et albumineuse, contribuant essentiellement à développer l'acidité du vesou, sont l'une des principales causes de la transformation glucosique du sucre.

Lorsqu'on les élimine, il est en effet facile de constater que cette acidité n'augmente que très-faiblement par l'action de la chaleur, et reste toujours bien inférieure à ce qu'elle aurait été dans le cas contraire.

D'un autre côté, on se rappelle que les moyens dont nous disposons pour effectuer la défécation et nettoyer le vesou des impuretés qu'il entraîne, et de celles qui se produisent pendant l'évaporation, sont, quel que soit le soin qui préside à leur emploi, impuissants à rapproprier complétement ce liquide qui, arrivé à l'état de sirop, contient encore une quantité énorme de particules formées principalement de fragments très-ténus de matière albuminoïde et granulaire coagulée.

Ces particules, en raison de leur faible pesanteur spécifique, se séparent difficilement de la claircc par le repos et se trouvent pour la plupart mélangées et collées aux grains du sucre obtenu dont la qualité est toujours ainsi plus ou moins altérée. Pendant le travail, elles sont souvent aussi le point de départ des cristaux qui commencent à se former, et auxquels elles communiquent ensuite une couleur terne et brune qui, étant inhérente à la constitution du cristal saccharin, ne saurait être enlevée per le lavage pratiqué à la turbine.

La présence, en notable quantité, de ces corpuscules explique parfaitement la difficulté qu'on éprouve à obtenir un sucre blanc et brillant lorsque la clairce introduite trop tôt dans les appareils à raréfaction n'a pas pu subir à l'air libre un nettoyage suffisant. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour l'appareil dit à triple effet, dans lequel le vesou est enfermé après la défécation inévitablement incomplète qu'on lui fait subir actuellement.

Le procédé qu'on pourrait fonder sur les particularités que je viens de faire connaître serait, je crois, facilement applicable à toutes nos usines; mais il serait surtout un puissant secours donné à l'appareil à triple effet, qui ne peut, en raison des causes que j'ai expliquées, fournir un sucre de belle qualité dans les conditions ordinaires de fabrication où l'industrie sucrière coloniale est obligée de se maintenir. L'application de ce procédé n'exigerait que de simples filtres en forme de bacs, munis d'une série de toiles métalliques superposées à l'aide de cadres mobiles, et terminés par une lame criblée doublée d'une ou deux couches de flanelle. Le vesou sortant du moulin recevrait de suite la quantité de chaux commandée par la qualité de sucre à faire, serait ensuite rapidement porté à la température de l'ébullition, et immédiatement après lâché sur des filtres disposés de manière à permettre une filtration prompte et complète.

III. Densité du vesou. — *Seul moyen en usage ici pour apprécier la richesse saccharine du vesou. — Instruments défectueux employés à cet effet. — Importance des densités des liquides sucrés dans la pratique des usines. — D'un aréomètre approprié aux vesous. — Sa graduation et les quantités relatives de sucre qu'il indique déterminées directement par l'expérience. — Tableau des densités et des proportions de sucre.*

La densité du vesou étant l'une de ses propriétés les plus

faciles à constater, et reposant principalement sur la quantité de sucre qu'il renferme, a, de tout temps, attiré l'attention des planteurs qui, encore aujourd'hui, n'ont pas recours à d'autre observation pour déterminer la richesse saccharine de la canne. Mais les instruments grossiers et défectueux qui sont ici employés à cet effet rendent illusoires le plus souvent de pareilles déterminations, dont l'erreur est encore augmentée par les conditions dans lesquelles elles sont effectuées. Sans tenir compte de la température et de l'aération du vesou et des débris organiques que ce liquide peut encore tenir en suspension, on y introduit un petit instrument en verre qui, généralement, n'a de l'aréomètre que la forme et le nom, et c'est d'après les indications obtenues de cette manière qu'on apprécie la richesse saccharine du jus des cannes passées au moulin.

La densité du vesou déterminée avec quelque soin fournit cependant de précieux renseignements qui, comparés de mois en mois et d'années en années, peuvent être très-utiles pour estimer le rendement des cannes exploitées dans des conditions identiques, et même se faire quelquefois une idée assez précise du résultat définitif d'une coupe qui n'est qu'à son début. Mais, pour atteindre ce but, il est indispensable de satisfaire à certaines conditions qui, heureusement, sont facilement réalisables. La première est d'agir constamment à une même température, celle de 25 degrés centigrades, par exemple, à laquelle il est toujours facile de ramener le vesou; car la température moyenne des premiers mois de la coupe est à l'ombre 23 degrés, et celle des derniers mois 27 degrés. La seconde est l'emploi d'un instrument correct, quel que soit le principe de sa graduation. Les aréomètres ordinaires de Baumé comportent, sur une tige relativement très-courte, un trop grand nombre de divisions principales pour être employés avec exactitude au vesou dont les limites extrêmes sont pour les cannes généralement exploitées 8 degrés et

12 degrés. Afin d'obvier à cet inconvénient, et de donner en même temps plus de précision à ce genre d'expériences, j'ai construit un aréomètre offrant une tige longue et parfaitement cylindrique qui porte seulement les degrés de 6 degrés à 13 degrés; et chacune de ces principales divisions est partagée en dixièmes. On peut donc avec cet instrument tenir compte de la densité du vesou à $\frac{1}{10}$ de degré. Mais pour que les indications fournies par l'aréomètre soient réellement utiles au planteur, il faut que cet instrument lui apprenne approximativement la proportion de sucre que renferme le vesou dont il a obtenu la densité.

Différentes méthodes ont été proposées à cet effet. Basées toutes sur la proportion de sucre que renferme à une température déterminée un certain poids d'eau distillée, elles sont toutes défectueuses, parce qu'une solution de sucre cristallisable, variable seulement par la quantité de matière saccharine qu'elle renferme, ne peut pas être comparée au vesou dans lequel entrent quelquefois des quantités très-notables de substances autres que le sucre cristallisable, et que ces substances éprouvent elles-mêmes de grandes variations suivant les divers degrés aréométriques. L'expérience seule, c'est-à-dire d'une part la détermination de la densité d'un grand nombre de vesous, et d'une autre part l'analyse chimique comparative de ces mêmes liquides, pouvait conduire à la formation d'une Table présentant quelque exactitude.

En me basant sur toutes les analyses de vesou que j'ai pratiquées pendant près de deux années, lesquelles analyses ne s'élèvent pas à moins d'une centaine, j'ai établi la Table suivante, où en regard du degré aréométrique se trouvent les quantités de sucre cristallisable pour 1 litre de vesou et 1000 grammes de ce liquide, c'est-à-dire la quantité correspondante de sucre pour le vesou considéré en volume ou en poids. A la quatrième colonne de cette Table, on voit les différences considérables produites par la présence dans le vesou de matières autres que le sucre;

mais ce serait anticiper sur ce que j'ai à dire de ces corps que d'insister davantage sur les modifications qu'ils impriment au vesou. Il me suffit maintenant d'indiquer le rôle qu'on doit leur assigner dans la détermination de la densité du jus de la canne.

Quantités de sucre pour un volume et un poids déterminés de vesou, correspondant aux divisions principales de l'aréomètre de Baumé et fournies directement par une série d'expériences à 25 degrés centigrades.

ARÉOMÈTRE.	GRAMMES de sucre pour un litre de vesou.	QUANTITÉ de sucre en poids.	DIFFÉRENCES résultant de l'influence des substances autres que le sucre (principalement du sucre incristallisable).
4°	28	0,026	0,049
5	49	0,048	0,047
6	78	0,074	0,040
6,25	85	0,079	
6,50	91	0,086	
6,75	98	0,092	
7,25	105	0,099	0,036
7,50	111	0,105	
7,75	118	0,111	
7	124	0,117	
8,25	131	0,123	0,032
8,50	137	0,129	
8,75	144	0,135	
8	152	0,142	
9,25	159	0,149	0,026
9,50	165	0,155	
9,75	172	0,161	
9	180	0,167	
10	188	0,174	0,021
10,25	196	0,180	
10,50	204	0,187	
10,75	211	0,194	
11	217	0,200	0,015
11,25	226	0,205	
[illegible],50	230	0,211	
[illegible]	237	0,216	
	244	0,227	0,013

DEUXIÈME PARTIE.

I. Composition de la canne et du vesou en général. — *Insuffisance des analyses pratiquées. — Détermination des principaux éléments du vesou. — Analyses de cannes d'espèces différentes. — Appréciation de la richesse saccharine des diverses parties d'une même canne. — Influence de la maladie de la canne sur la quantité de sucre contenue dans le vesou.*

Le mot de *vesou* est consacré à désigner le liquide extrait de la canne au moyen d'une pression plus ou moins forte. Il renferme, lorsqu'il vient d'être exprimé, une notable quantité de particules solides quelquefois d'une grande ténuité et nageant dans toute son étendue : ce sont des fragments de fibres et de cellules végétales résultant de l'action directe de la presse ou des cylindres sur la canne comprimée et déchirée. Il est toujours facile, par le repos ou une grossière filtration, de séparer ces petits corps qui ne peuvent donc pas être considérés comme partie intégrante du vesou. Aussi est-ce bien à tort que certains auteurs leur ont assigné une place parmi les éléments constitutifs de ce liquide, en les indiquant sous le nom fort impropre de *fécule colorée*. J'ai montré précédemment que, déduction faite de ces produits amorphes, tout accidentels et étrangers à la nature intime du vesou, il existait normalement dans ce liquide comme dans beaucoup de sucs végétaux des corpuscules organisés, sous forme de globules à parois distinctes et transparentes, d'un diamètre de $\frac{3}{1000}$ à $\frac{5}{1000}$ de millimètre, et j'ai fait ressortir l'importance qu'on doit désormais attacher à la présence de ces particules microscopiques dans le travail d'extraction du sucre aux colonies.

La composition du vesou proprement dit, c'est-à-dire dégagé de toute substance solide, a été diversement déterminée par les chimistes qui l'ont étudiée à différentes

époques, et n'est pas encore aujourd'hui parfaitement connue. Les analyses pratiquées vers la fin du siècle dernier se ressentent de l'imperfection des moyens dont disposait alors la Chimie organique, et fournissent seulement des données générales d'une exactitude fort contestable souvent. Au commencement de ce siècle, des chimistes d'un grand mérite, dans le but de jeter quelque lumière sur la fabrication coloniale livrée à des procédés dont l'insuffisance était généralement reconnue, se proposèrent de déterminer la nature exacte et la proportion des matières qui constituent le jus de la canne; mais la difficulté de conserver ce liquide pendant un long trajet rendit à peu près infructueuses les premières tentatives qui furent faites dans ce sens. La betterave était analysée, sa composition et sa structure parfaitement connues, lorsque la canne à sucre était encore l'objet d'appréciations erronées.

C'est seulement depuis vingt-cinq ans que le jus de la canne a été étudié avec soin et succès par un habile chimiste, M. Peligot, qui occupe aujourd'hui en France un rang des plus distingués. Les quantités relatives d'eau, de sucre, de substances minérales et organiques que renferme cette plante ont été déterminées par lui, et les chiffres à l'aide desquels il les a représentées sont ceux qui se retrouvent encore dans les ouvrages les plus récents. Ce chimiste distingué a donc rendu un grand service à l'industrie sucrière, en déblayant de la composition de la canne toutes ces prétendues substances dont on la compliquait inutilement, et en donnant aux fabricants des colonies un exposé clair et précis de la matière première qu'ils ont à exploiter. Mais il est certain que si, au lieu d'opérer en France sur du vesou provenant exclusivement de cannes arrivées à maturité, il eût étendu, dans les colonies mêmes, ses recherches au jus extrait de cette plante à différentes
de son développement, il aurait autrement formulé
conclusions contenues dans le savant Mémoire

qu'il a publié sur ce sujet. L'opinion qu'il a émise sur l'état du sucre dans la canne, opinion à laquelle tous les chimistes se sont depuis rangés, pouvait être parfaitement fondée eu égard au résultat fourni par les analyses qu'il avait pratiquées ; mais elle n'est pas conforme aux faits que révèlent des expériences directes et répétées. En effet, le vesou ne contient pas seulement, comme on l'admet aujourd'hui, du sucre cristallisable ; il renferme en outre du sucre incristallisable, et la quantité de cette dernière substance varie dans les différentes parties de la même canne, et aux différentes époques de son développement. J'exposerai tout à l'heure, dans un chapitre spécial, cette question si intéressante pour l'industrie coloniale, et je mettrai en évidence le fait que je viens d'énoncer et les conditions sous l'influence desquelles l'état du sucre dans la canne se trouve normalement modifié. Je consacrerai également une place spéciale à l'examen des substances organiques autres que le sucre, ainsi qu'aux divers sels minéraux qui entrent dans la formation du vesou.

Envisagé d'une manière générale, le jus de la canne est de l'eau sucrée tenant en solution une certaine quantité de principes organiques et minéraux. Ne considérant particulièrement que le sucre et l'eau, et groupant les autres substances en deux catégories distinctes, selon leur nature végétale ou minérale, j'ai déduit la composition moyenne du vesou, à Maurice, pour les différentes espèces de cannes qui y sont cultivées, de nombreuses analyses pratiquées toutes, pendant ces deux dernières années, sur cette plante arrivée à maturité mais provenant de localités différentes par le sol et la température :

Eau	81,00
Sucre	18,36
Sels minéraux	0,29
Substances organiques	0,35
	100,00

37	»	»	Pinang et Bambou, 1re rep.		»	—	10,1				117,7	191	0,175			
38	»	»	Bellouguet vierge...........	15	Très-acide.	—	10,5				124,5	203	0,19			
39	Oct. 1864	»	Bambou, repousse	13	Peu acide.	25	4,2	1031	0.0071	0,0048	17,6	28	0,047	0,034	0,013	Tête de la canne .) obtenu de
40	»	»	»	—	Très-acide.	—	9,8	1071	0,0037	0,0044	114,9	188	0,175	0,173	0,002	Corps de la canne } la même
41	»	»	»	3	Peu acide.	—	5,5	1040	0,0043	0,0024	34,4	56	0,075	0,031	0,024	Jets courts et gros) plantation.
42	»	Beau Rivage...	Bambou vierge...............	15	»	—	9 9	1075	0.0046	0,0031	113,6	185	0,17	0,167	0,003	
43	»	Queen Victoria.	Mêlées....................	18	»	25	10	1075	0,0033		114,9	188	0,17	0,165	0,005	
44	»	Bel Etang. . . .	»	—	»	—	8,3	1062			89,6	146	0,14	0,128	0,012	
45	»	La Gaieté. ...	Bambou....................	2	»	—	2,2	1016	0,0066	0,0034	4,6	7	0,027	0,016	0,011	
46	»	»	Diard vierge................	15	»	—	10,9	1083	0,0019	0,0021	130,9	214	0,197			Obtenu des mêmes { 1re press.
47	»	»	»	—	»	—	10,6	1079	0,0027	0,0023	125,4	204,5	0,189			cannes........ { 2e »
48	»	»	Pinang vierge...............	—	»	—	11	1083	0,0015	0,0013	130,4	213	0.196			Obtenu des mêmes { 1re press.
49	»	»	»	—	»	—	10,4	1079	0,0020	0,0023	123,2	201	0,185			cannes. .... { 2e »
50	Nov. 1863	»	Bambou vierge..............	13	Très-acide.	—	10,8				129,8	212	0,195			
51	»	»	Pinang et Bambou vierges....	15	Acide.	—	10,3				123,2	201	0,19			
52	»	»	Pinang, repousse............	—	»	—	11	1083			132	216	0,195			
53	»	»	Bellouguet, repousse.........	—	»	—	10,7	1080			124,3	202	0,19			
54	»	»	Guinghan, repousse..........	—	»	—	11	1083			131,4	214	0,195			
55	»	»	Bambou, repousse...........		»	—	11,9	1090			144	235	0,21			
56	»	»	Bellouguet, repousse........		Très-acide.	—	11,9	1090			143,5	235	0,21			Bellouguet blanches malades et décapitées.
57	»	»	»		»	—	11,2	1083			136,7	224	0.20			Bellouguet rouges malades et décapitées.
58	»	Queen Victoria.	»		Acide.	26	10,6	1080			125,4	204	0,19			
59	»	Constance......	Bambou et Guinghan, 2e rep...		»	—	11,2	1085			134,5	220	0,20			
60	Nov. 1864.	La Gaieté......	Otaïti, repousse.............	14	Peu acide	25	11,4	1086	0,0023	0,0031	139,7	228,4	0,21			
61	»	»	Bellouguet vierge............	15	»	—	11	1083	0,0045	0,0025	130,9	214	0,197			
62	»	»	Mêlées, repousse............	13	»	—	10,2	1073	0,0038		120,4	196	0.182	0,179	0,003	Grandes et mûres { Mêmes
63	»	»	»	2	»	—					11	18	0,038	0,025	0,013	Nouvelles pousses { cannes.
64	»	»	Guinghan, repousse..........	13	»	—	5,2	1037	0,0068		40	65,4	0,064	0,052	0,012	Vesou provenant de la tête.
65	»	»	»	—	»	—	6,6				53	94,8	0,108	0,094	0,014	» »
66	»	Labourdonnais.	Bellouguet, 2e repousse......	—	Très-acide	—	11,6	1087	0,0052	0,0032	135,3	221,2	0,215	0,210	0,005	
67	»	»	Diard, 2e repousse	—	Peu acide.	—	11,2	1084	0,0053	0,0041	133,1	217,6	0,200			
68	»	»	Guinghan, 1re repousse	—	»	—	11,6	1087	0,0043	0,0033	138,6	226,6	0,209			
69	»	La Gaieté......	Mêlées.....................	2	»	—	4				18,1	29,5	0,068	0,042	0,026	Jets récents et poussés rapidement.
70	»	»	Bellouguet, repousse........	13	»	—	4				8,2	13,5	0,054	0,043	0,011	Têtes.
71	Déc. 1863.	»	Pinang et Bambou, repousse..		Acide.	28	11,3	1086			135,3	220	0,20			
72	»	»	Guinghan et Bambou vierges.		»	27	10,9	1080			131	214	0,198			
73	»	Belle Étoile....	Bellouguet, 2e repousse.......		Très-acide.	28	8,8				93	152	0,14			Cannes fermentées.
74	Déc. 1864.	Moka..........	Bellouguet..................	15	Peu acide.	25	4,7	1034	0,0075	0,0052	34.4	56,7	0,083	0,066	0,017	
75	»	La Gaieté......	Bambou vierge...............	14	»	—	8,4	1063			91,6	150	0,145	0,014	0,005	Après de grandes pluies.
76	Janv. 1864.	Belle Étoile....	Bellouguet, 2e repousse......		Très-acide.	27	10,7				126	206	0,19			
77	»	»	Guinghan vierge.............		Peu acide.	28	10,8				129,9	212	0,19			
78	Janv. 1865	Bel Étang......	Bellouguet, repousse........	14	»	25	8,5	1064			91,3	148,7	0,15	0,137	0,013	Après de grandes pluies.

En consultant le tableau p. 378 et 379, où j'ai consigné les résultats fournis par soixante-dix-huit analyses pratiquées dans toutes les conditions désirables d'exactitude, on pourra se rendre compte des variations que subissent ces diverses substances selon l'âge de la canne, l'époque à laquelle elle est exploitée, la partie de la plante examinée, et les localités où elle s'est développée. On trouvera aussi dans ce tableau de suffisantes indications sur la richesse relative en sucre des diverses espèces de cannes, et les différences de quantité de sucre pour les mêmes cannes soumises à des pressions plus ou moins puissantes. Ce que j'ai dit déjà à ce dernier sujet, lorsque j'ai parlé de l'extraction du vesou, me dispense d'y revenir de nouveau.

J'ai disposé ce tableau de manière à faire ressortir les circonstances au milieu desquelles les résultats ont été obtenus; et, à côté des indications fournies par la saccharimétrie optique, j'ai placé celles qui ont été données par l'analyse chimique. On pourra ainsi facilement constater les différences considérables auxquelles conduisent ces deux moyens d'expertise, lorsque le vesou examiné contient, à l'état normal, une certaine proportion de sucre incristallisable. Dans le cas contraire, c'est-à-dire toutes les fois que le jus soumis à l'expérience provient de cannes mûres et coupées en temps opportun, les résultats fournis par les procédés de la Chimie sont conformes à ceux de l'analyse optique, dans les limites des erreurs inhérentes à ces moyens, et inséparables de pareilles investigations.

La composition moyenne de la canne fraîche considérée toujours au même point de vue général peut approximativement se déduire de celle du vesou lorsqu'on connaît la perte éprouvée par un poids quelconque de cette plante soumise à une dessiccation complète; mais le vesou contenu dans la bagasse étant moins riche en sucre que celui qui a été extrait, et le lavage de la canne desséchée étant toujours une opération longue et difficile, il est plus aisé et

en même temps plus exact d'avoir recours à quelques expériences directes. Pour déterminer cette composition, en ce qui regarde seulement l'eau, le sucre et la matière ligneuse, j'ai analysé un certain nombre de cannes d'espèces différentes provenant de localités qui peuvent être considérées comme représentant, sous le rapport du climat, la moyenne de celles où la culture de la canne est le plus largement pratiquée; et je donne ici ces analyses qui ont toutes porté sur des cannes prises elles-mêmes dans des conditions moyennes et comparables.

Analyses de diverses espèces de cannes arrivées à leur complet développement, pour déterminer les quantités relatives d'eau, de sucre et de substance ligneuse.

NOM DE L'ÉTABLISSEMENT.	ESPÈCES DE CANNES.	EAU.	SUCRE.	LIGNEUX.
Labourdonnais..........	Diard..........	0,698	0,200	0,102
Id.	Guinghan......	0,682	0,209	0,109
La Gaieté.............	Diard..........	0,703	0,197	0,100
Id.	Pinang.........	0,678	0,196	0,126
Id.	Bellouguet.	0,716	0,197	0,087
Id.	Bambou........	0,695	0,190	0,115
Id.	Guinghan......	0,703	0,186	0,111
Id.	Bellouguet.	0,703	0,203	0,094
Id.	Pinang.........	0,690	0,198	0,112
Id.	Bellouguet.	0,729	0,187	0,084
Id.	Guinghan......	0,697	0,196	0,107
Id.	Bambou........	0,669	0,214	0,117
Id.	Otaïti..........	0,703	0,210	0,107

Le sucre n'est pas également répandu dans les différentes parties de la canne. La portion centrale ou médullaire est plus riche que la portion nodulaire et corticale. Lorsqu'on partage un morceau de canne de manière à comprimer séparément les nœuds, les entre-nœuds et l'écorce détachée grossièrement et entraînant une certaine quantité de la partie médullaire, on obtient des résultats dont l'exemple

suivant donne une idée exacte :

	Portion		
	médullaire.	corticale.	nodulaire.
Densité à 25 degrés centigr.	1082	1074	1069
Quantité de sucre pour 100.	18,4	17,9	17,1

Cette expérience justifie ce que nous avons dit plus haut de la richesse relative du vesou dépendant de la pression employée. Cette richesse serait donc encore plus appréciable si les nœuds de la canne n'étaient pas toujours beaucoup plus complétement écrasés sous l'action des cylindres que la portion attenant à l'écorce qui, comme on le sait, est, à la sortie du moulin, la moins entamée et la plus humide.

Les cannes atteintes de la maladie que nous avons décrite sous le nom de *dégénérescence*, il y a environ trois ans, ne renferment pas généralement moins de sucre que les cannes saines auxquelles on les compare. Les analyses que nous avons faites à cet égard sont venues confirmer ce que les planteurs avaient déjà pu reconnaître par le travail ordinaire de leurs usines.

Nous ajouterons que ces cannes, même lorsqu'elles étaient le plus fortement frappées de la maladie à laquelle nous faisons allusion, ne contenaient pas une proportion relativement plus grande de sucre incristallisable.

II. De l'état primitif du sucre dans la canne. — *Opinion générale à l'égard de la présence du sucre interverti dans la canne. — Différentes espèces de sucre. — Sucre prismatique, glucose, lévulose, lactine, tréhalose, mélitose, mélézitose. — Action du sucre sur la lumière polarisée. — Sucre dextrogyre et lévogyre. — Résultats fournis par l'analyse optique et l'analyse chimique pratiquées concurremment. — Influence de la végétation et des rayons solaires sur le sucre non cristallisable dans la canne. — Le sucre prismatique est le résultat définitif de cette influence. — Hypothèse sur la formation du sucre de canne. — Nouveau réactif pour reconnaître promptement la présence du sucre lévogyre.*

La canne, avons-nous dit, ne renferme pas uniquement du sucre cristallisable. En émettant une opinion aussi opposée aux idées qui, à cet égard, prédominent aujourd'hui parmi les hommes de science, nous devons déclarer tout d'abord que nous n'entendons nullement reprendre les conclusions auxquelles étaient arrivés les premiers chimistes qui ont donné de cette plante une analyse détaillée. L'erreur qu'ils ont commise en admettant la préexistence, dans le jus de la canne mûre, d'une notable quantité de sucre liquide ou mélasse toute formée, ne pouvait résulter que d'expériences peu précises, et il y a d'ailleurs longtemps qu'il a été fait justice de cette théorie. Nous ne croyons pas, et en cela nos recherches s'accordent parfaitement avec celles rapportées par les auteurs les plus récents, qu'il existe, dans la canne saine et ayant atteint le terme de son développement, une proportion assez appréciable de sucre incristallisable pour qu'il soit nécessaire de beaucoup s'en préoccuper. Mais nous sommes arrivé à une opinion entièrement contraire à celle qui est actuellement professée, lorsqu'il s'agit du résultat fourni par toute autre

partie de la canne que celle qui a subi l'action prolongée des rayons solaires, et lorsqu'il s'agit de l'époque à laquelle cette plante est examinée et de l'état primitif dans lequel s'y présente le sucre aux diverses périodes de la végétation.

Pour mieux faire comprendre les détails dans lesquels nous allons entrer, il est indispensable que nous rappelions en quelques mots les caractères propres aux substances qu'on a désignées indistinctement sous le nom de sucre. Un premier groupe de ces corps, les seuls qu'il nous intéresse de connaître et dont il peut être ici question, est formé de ceux qui offrent la remarquable propriété de se changer directement, sous l'influence de la levûre de bière, en alcool et en acide carbonique.

Le sucre proprement dit ou sucre de canne ($C^{12} H^{11} O^{11}$) se distingue de tous les autres par la propriété qu'il possède de cristalliser en gros prismes rhomboïdaux et la facilité avec laquelle il est possible de l'obtenir sous cet état de ses dissolutions dans l'eau. Il n'a été retrouvé jusqu'à présent que dans le règne végétal, et c'est seulement sous l'influence de la végétation qu'il prend naissance.

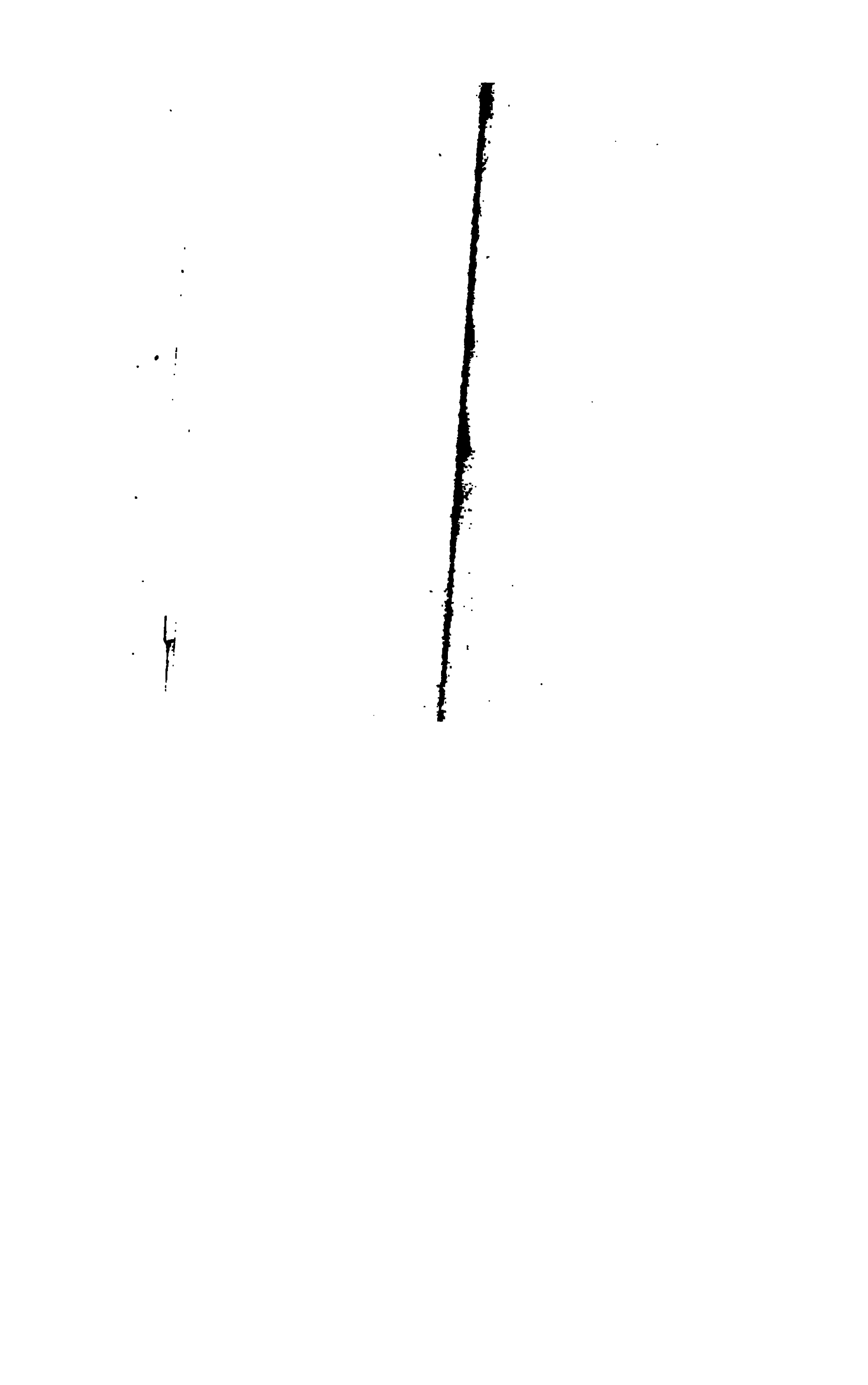
Le glucose ou sucre de raisin ($C^{12} H^{14} O^{14}$) se rencontre dans le règne végétal et le règne animal, et peut en outre être formé artificiellement par plusieurs procédés chimiques. Il se précipite en petits cristaux mamelonnés de sa solution aqueuse, lorsque celle-ci vient à être lentement concentrée ou est longtemps abandonnée à elle-même. Moins soluble dans l'eau que le sucre de canne, il a une saveur sucrée à peu près trois fois moins prononcée que celui-ci. Traité par une dissolution chaude de potasse ou de soude, le glucose s'oxyde et communique à la liqueur une couleur d'un brun foncé. Bouilli avec le tartrate cupro-potassique, il réduit l'oxyde métallique et donne lieu à un abondant précipité rouge. Ces deux réactions permettent de découvrir des traces de glucose mélangées avec le sucre de canne. Les différentes dénominations de *sucre de fécule*,

(Prusse).

Puits de Prusse
à Stassfurt
Puits d'Anhalt
Nor
Sud
acke
Fig. 4.
Kiese
Grès bigar
Fig. 5.

Fig. 7.

2e Galerie de roulage
Sel gemme pur
1re Galerie de roulage
P. v. d. Heydt
338m
P. Manteuffel
334m70
Kalisalz
Marne



de chiffons, de miel, de diabète s'appliquent au glucose dont elles indiquent les diverses origines.

Le sucre incristallisable, appelé aussi sucre interverti, sucre de fruits acides, lévulose, etc. ($C^{12}H^{12}O^{12}$), existe dans le plus grand nombre des fruits, et se trouve également tout formé dans les tiges de quelques plantes. Il peut être produit directement par l'action des acides sur le sucre de canne. De même que le glucose, il brunit sous l'influence des alcalis, et réduit avec énergie le tartrate de cuivre potassique. Ce sucre incristallisable se modifie au bout d'un certain temps, et se change en partie en glucose qui apparaît alors sous une forme de petits grains cristallins. Aussi a-t-il été considéré quelquefois comme un composé de glucose et de sucre liquide. Mais à n'envisager que certains caractères physiques de cette dernière espèce de sucre, il est incontestable qu'elle ne se montre pas toujours identique dans l'organisation végétale, et qu'elle s'y manifeste sous des états moléculaires différents, sinon avec une composition intime variable.

Il est encore quelques substances qui présentent avec celles que nous venons d'énumérer une grande analogie de propriétés et de composition : ce sont la lactine ou sucre de lait, le tréhalose, le mélitose et le mélézitose ; mais il nous suffira de citer ces corps qui, en raison de leur origine toute spéciale, restent étrangers aux matières sur lesquelles portent ces recherches.

L'action qu'exercent sur la lumière polarisée les dissolutions des différents sucres que nous avons passés en revue fournit de précieux résultats pour distinguer entre elles quelques-unes de ces substances, et est en même temps le moyen le plus sûr et le plus précis pour en déterminer les quantités relatives dans une liqueur qui ne renferme pas d'autres corps pouvant également réagir sur la lumière polarisée. La modification imprimée à la lumière polarisée par les divers sucres est plus ou moins marquée, et ne

s'exerce pas toujours de la même manière. Le sucre de canne, le glucose cristallisé, la lactine, le tréhalose, le mélitose et le mélézitose dévient à droite le plan de polarisation de la lumière, et sont, à cause de cela, appelés dextrogyres. De toutes ces substances, celle qui possède le plus grand pouvoir rotatoire est le tréhalose; après elle viennent le mélitose, le mélézitose, le sucre de canne, la lactine et le glucose.

Les acides étendus modifient en un sens opposé le pouvoir rotatoire du sucre de canne qui dévie alors à gauche le plan de polarisation. Le glucose ne subit pas de changement à cet égard sous l'influence des acides.

Comme le sucre de canne interverti, le sucre liquide des fruits acides dévie à gauche le plan de polarisation; ils sont donc l'un et l'autre lévogyres.

Ces données si importantes, fournies par l'analyse optique, devaient puissamment contribuer à élucider certaines questions se rattachant à la présence et à la formation, dans l'organisation végétale, des diverses espèces de sucre que nous venons d'énumérer. La saccharimétrie optique, employée concurremment avec les moyens ordinaires de la Chimie, a en effet déjà conduit, à cet égard, à de précieux résultats.

Dans toutes les recherches que j'ai entreprises sur la canne à sucre, et ayant pour but de déterminer la nature et la quantité de la matière saccharine qu'elle contenait, j'ai eu constamment recours à l'emploi simultané de l'analyse optique et des divers moyens dont dispose la Chimie. La concordance des indications fournies par ces deux méthodes dans certains cas, leur dissemblance dans d'autres occasions, m'ont conduit à des conclusions qui m'ont paru dignes de quelque intérêt, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue de la pratique ordinaire de nos usines ...les.

...trerai pas ici dans les détails des nombreuses ...que j'ai faites à ce sujet; un grand nombre de

ces expériences se trouve rapporté dans le tableau que j'ai donné plus haut en les accompagnant d'explications suffisantes pour les rendre parfaitement intelligibles. Je me contenterai de formuler les résultats que j'ai obtenus et dont chacun peut facilement vérifier l'exactitude :

1° Lorsque la canne, quels que soient l'espèce à laquelle elle appartient et le sol sur lequel elle s'est développée, est parvenue, après une végétation régulière, à maturité parfaite, c'est-à-dire à cette période où elle a cessé de croître et où ses différentes parties constituantes ne semblent subir ni gain ni perte, période facilement appréciable pour le planteur, elle contient presque uniquement du sucre cristallisable prismatique dans toute cette portion désignée sous le nom de corps de la canne et qui s'étend des premiers nœuds de la racine à ceux situés immédiatement au-dessous des feuilles vertes encore attenant à la tige. La quantité de sucre interverti que donne alors le jus de la canne est toujours très-faible et dépasse rarement les $\frac{4}{1000}$ du poids du vesou, ou $\frac{1}{10}$ de celui du sucre prismatique. Ordinairement, c'est $\frac{1}{75}$ que j'ai trouvé en agissant dans les conditions les plus favorables.

Aussi l'examen optique, en pareil cas, fournit-il directement, et après inversion de la liqueur, des notations qui, rapportées, pour une température déterminée, aux pouvoirs rotatoires du sucre cristallisable et du lévulose, sont généralement semblables ou ne diffèrent que d'une manière à peu près insignifiante.

Cette quantité si minime de sucre incristallisable est variable mais constante, lorsque l'examen porte sur le vesou provenant de toute la portion que j'ai indiquée de la plante saccharifère. Elle augmente d'une manière très-sensible à mesure que le vesou est extrait d'entre-nœuds plus rapprochés de l'extrémité supérieure, et diminue à partir de cet endroit jusqu'au milieu du corps où elle devient généralement inappréciable.

2° Si, au lieu d'examiner le corps de la canne, on agit sur cette portion encore enveloppée de feuilles vertes et soustraites à l'action directe des rayons solaires, on trouve dans le jus qui en est extrait une quantité considérable de sucre incristallisable qui peut être évaluée en moyenne, pour des cannes mûres, à $\frac{1}{6}$ du poids du sucre cristallisable, et pour des cannes non encore arrivées au terme de leur développement à $\frac{1}{3}$ du même poids. Alors l'analyse optique conduit à des résultats bien opposés à ceux de la Chimie, et, chose digne d'attention et de provoquer de nouvelles recherches, ces résultats ne sont pas toujours identiques pour la même quantité de sucre révélée par les procédés de la Chimie. Il se produit alors, dans certaines circonstances dépendant de l'âge de la plante et de l'activité de la végétation, des perturbations qui, disons-le tout de suite, ne peuvent s'expliquer que par de notables différences dans le pouvoir rotatoire du sucre incristallisable qui existe dans le jus de cette portion de la canne. Le liquide sucré dévie toujours à droite le plan de polarisation; mais après l'inversion, la notation à gauche est rarement en rapport avec la quantité totale de sucre interverti que renferme la liqueur, et se trouve généralement exprimée par un chiffre inférieur à celui qui devrait être obtenu. Entre autres exemples que je citerais, s'il était nécessaire, en voici un qui donnera une idée de l'abaissement considérable que peut subir ce chiffre :

Un vesou extrait des extrémités supérieures de jeunes cannes Bellouguet, et ayant la densité = 1030 à la température 25 degrés centigrades, a donné une notation directe + 8,3, et à 27 degrés centigrades une notation indirecte — 6,1, ce qui indiquait après l'acidulation une quantité totale de sucre égale aux $\frac{17}{1000}$ du poids du vesou, tandis que ce même liquide en renfermait réellement $\frac{64}{1000}$.

La proportion de sucre incristallisable dans la tête ou sommité de la canne, de même que dans le corps, augmente

à mesure qu'on s'éloigne de la partie inférieure; et l'endroit qui en contient la plus grande quantité est celui que les graines des feuilles vertes mettent complétement à l'abri de la lumière. Cette portion de la tête de canne, dont l'écorce est très-tendre et non colorée, reste, aussi longtemps qu'elle échappe à l'action du soleil, le siége principal du sucre liquide que renferme la plante; mais aussitôt que les feuilles se dessèchent et la mettent à découvert, elle commence à prendre extérieurement une couleur de plus en plus foncée, et en même temps le sucre incristallisable disparaît peu à peu de ses tissus pour faire place au sucre proprement dit ou sucre cristallisable. Cette remarquable transformation peut être très-facilement observée sur les cannes semblables qui constituent la même souche, en analysant à peu de jours d'intervalle les parties plus ou moins dissimulées par les feuilles de quelques-unes de ces cannes, et ensuite les parties correspondantes des autres cannes au fur et à mesure qu'elles se dégagent des feuilles et se colorent sous l'influence de la lumière.

3° L'âge de la canne ne nous a paru qu'une cause indirecte du phénomène que nous venons de signaler. En plaçant de jeunes cannes dans les conditions d'aération, de lumière et de végétation ordinaires à cette plante lorsqu'elle atteint le terme de son développement, nous n'y avons constaté rien de spécial sous le rapport des quantités relatives de sucre liquide et cristallisable contenues dans le corps ou la tête. D'une manière générale, on peut dire cependant que la canne renferme d'autant plus de sucre incristallisable qu'elle est plus jeune; mais c'est à la végétation active dont elle est alors le siége, et au défaut d'action des rayons solaires sur la tige enveloppée étroitement par les graines charnues des feuilles, qu'on doit uniquement, croyons-nous, attribuer la proportion énorme de sucre interverti qu'elle contient.

4° La végétation activée ou ralentie exerce, en effet, à

cet égard, une influence aussi grande et non moins appréciable que celle de la lumière dont nous avons parlé. Des cannes arrivées à maturité et ne contenant pas, dans la partie médiane de leur longueur, trace de lévulose, se chargent très-rapidement d'une forte quantité de cette substance lorsqu'on vient à les remettre en pleine végétation; et aussi longtemps que leurs feuilles vertes et largement étalées tendent à se renouveler activement, que les bourgeons se dégagent, et que la plante conserve cette apparence qui lui est particulière lorsqu'elle continue à croître, on peut reconnaître que son jus est richement pourvu de sucre incristallisable, principalement dans les tissus nouvellement formés et par suite moins exposés à la lumière. Dans les localités humides, où les cannes ne mûrissent jamais et sont constamment en pleine séve, le sucre incristallisable existe toujours dans toutes les parties de la plante, et quelquefois en quantité vraiment considérable. Au mois de décembre de l'année dernière, après les pluies continues qui ont provoqué alors une si profonde perturbation dans la végétation, le vesou extrait du corps d'une canne Bellouguet prise dans l'une des localités les plus arrosées de l'île, renfermait 8,3 pour 100 de sucre dont 1,7 interverti et 6,6 seulement de nature à pouvoir cristalliser. Pendant tout le temps consacré à cette dernière coupe, nous avons fait à ce sujet, dans différentes régions du pays, des recherches qui sont venues confirmer l'opinion à laquelle nous étions déjà arrivé par un premier examen sur notre propriété. Nous avons toujours constaté, dans les échantillons de cannes ou de vesous que nous avons examinés et qui provenaient de propriétés dont l'humidité naturelle avait été, cette année, considérablement augmentée par des pluies abondantes et hors de saison, une quantité de sucre incristallisable beaucoup plus forte que les cannes récoltées précédemment dans ces mêmes localités n'avaient contenue. Ainsi, nous avons trouvé une moyenne de 14 grammes

de sucre liquide dans 1000 grammes de vesou pour une propriété qui avait été abondamment arrosée pendant toute la coupe, et seulement 4 grammes pour une autre propriété placée dans des circonstances plus favorables.

Lorsqu'on recherche la proportion dans laquelle se présentent ces deux espèces de sucre aux différentes phases de la végétation, on constate que c'est toujours dans les cannes venues le plus rapidement qu'existe la quantité la plus grande de lévulose; et, sous ce rapport, les cannes dites folles ou babas, qui en deux mois atteignent quelquefois une hauteur de 5 pieds et un diamètre transversal de 3 à 4 pouces à leur base, sont celles qui doivent être placées au premier rang.

L'analyse suivante de quelques-unes de ces cannes est celle qui nous a révélé la plus forte quantité relative de sucre incristallisable :

Sucre cristallisable.............	3,6
Sucre incristallisable...........	2,4
Eau, etc., etc..................	94,0

Il est important de faire remarquer que ces cannes folles poussent rapidement au milieu de grandes plantations qui les ombragent, et ont généralement une écorce tendre et non colorée. Nous savons déjà que c'est là l'une des circonstances les plus favorables à la prédominance du sucre interverti. Lorsque la canne pousse, au contraire, régulièrement et lentement dans un champ où elle reçoit l'action directe de la lumière, elle ne contient presque jamais dans sa partie moyenne, même lorsque sa tige commence à se dépouiller des feuilles desséchées, plus de $\frac{1}{10}$, en sucre interverti, du poids total de la matière saccharine qu'elle renferme dans son jus. Il suffit que la tige se dégage encore pour que cette proportion de lévulose s'abaisse rapidement, à moins que la végétation ne prenne tout à coup une activité anormale.

5° Après avoir admis la préexistence d'un sucre incristallisable dans la canne, il importe de connaître la nature précise de cette substance et de déterminer si elle précède ou si elle suit la formation du sucre cristallisable qui s'y trouve également; en d'autres termes, si, en se modifiant, elle donne naissance à celui-ci ou si, au contraire, elle n'est pas elle-même un produit de la transformation du sucre de canne proprement dit. L'insuffisance des moyens actuels dont dispose la Chimie pour isoler d'une manière prompte et complète ces deux espèces de sucre sans altérer leurs caractères originels ne permettra peut-être pas avant longtemps de formuler la composition du sucre interverti propre à cette plante saccharifère. Les expériences optiques auxquelles je me suis livré pour apprécier le pouvoir rotatoire de ce corps ne m'ont conduit, je dois l'avouer, qu'à des résultats bien incertains encore. On peut toutefois conclure de ces expériences que le sucre liquide des cannes est généralement lévogyre; mais que ce caractère est modifiable, et que dans certaines circonstances il jouit de la propriété de tourner partiellement à droite et ne pas être interverti par l'action des acides étendus, comme s'il était formé alors d'une portion lévogyre et d'une portion dextrogyre non intervertissable. Il faut admettre cette interprétation pour expliquer les produits contradictoires, en apparence, que fournit l'examen optique des vesous provenant des cannes qui renferment une proportion assez élevée de sucre liquide.

Lorsqu'après avoir directement examiné la liqueur et l'avoir intervertie, on vient à la soumettre de nouveau à la lumière polarisée, il arrive généralement, ainsi que je l'ai dit plus haut, que la déviation à gauche indique une quantité moindre de sucre interverti que celle qui est donnée par l'analyse chimique; mais il arrive aussi que cette quantité est égale ou un peu supérieure seulement à celle obtenue par la notation directe avant l'acidulation du

vesou. Le pouvoir rotatoire du lévulose propre à la canne, plus fort sans doute que celui du sucre interverti artificiellement, suffit pour expliquer ce qui se passe dans le premier cas; mais, dans le second cas, il faut admettre dans le vesou une substance dextrogyre autre que le sucre cristallisable, et non susceptible d'être modifiée par les acides.

Cette substance ne serait-elle pas un premier état subi par le sucre lévulose pour devenir sucre cristallisable? Sans chercher à substituer ici les hypothèses aux faits, et la théorie à l'observation, on est en droit de poser cette question lorsqu'on se rappelle, ainsi qué nous l'avons clairement établi plus haut, la prédominance du sucre liquide dans la canne dont le suc n'a pas été encore complétement élaboré, la diminution graduelle de cette substance à mesure que le sucre cristallisable augmente, enfin sa persistance aussi longtemps que la végétation est soutenue, sa disparition quand celle-ci devient à peu près stationnaire, et sa réapparition avec une reprise de la végétation. A moins d'admettre, ce qui serait absurde, que le sucre incristallisable qui existe dans le jus de la canne, en pareilles circonstances, c'est-à-dire alors que cette plante est dans toute sa vigueur, n'est qu'un produit d'altération semblable à celui que les ferments et les acides font subir au sucre cristallisable, il est difficile de considérer autrement que nous venons de le faire la transformation dont nous avons décrit les diverses phases. Dans cette hypothèse le sucre de canne proprement dit, celui qui, en définitive, se trouve en totalité dans la plante arrivée à maturité, ne prendrait pas directement naissance au milieu du liquide qui baigne les différentes parties du tissu végétal; mais il se formerait peu à peu aux dépens d'un autre corps qui, ayant déjà avec lui une grande similitude, achèverait de se modifier sous la double influence de la végétation et des rayons solaires.

6° En résumé donc, nous pouvons dire que le sucre qui existe originairement dans le tissu de la canne diffère sous plus d'un rapport de celui qui en est extrait à l'époque où cette plante, s'étant complétement développée, est arrivée à maturité; et qu'il y a tout lieu d'admettre que le sucre cristallisable prismatique est le résultat définitif d'un travail analogue à celui qui a lieu pour le glucose; mais tandis que celui-ci est le dernier terme d'une opération qu'il est permis de produire artificiellement, l'autre, au contraire, ne peut prendre naissance qu'au sein de l'organisation végétale et sous l'influence des forces vitales.

Les procédés que j'ai suivis pour déterminer la nature et la quantité du sucre contenu dans le jus de la canne sont ceux qui, aujourd'hui, présentent le plus d'exactitude, et qui sont généralement employés en pareilles circonstances. N'ayant fait à cet égard que suivre la voie tracée déjà, j'ai épargné au lecteur la fatigue de descriptions de procédés qui lui sont peut-être plus familiers qu'à moi-même. Il est, toutefois, un réactif qui m'est personnel, et que, à ce titre, je prendrai la liberté de faire connaître en terminant ce chapitre. Ce réactif est constitué par de l'oxyde de cuivre en solution dans un solutum concentré de soude caustique. Pour le préparer, il faut apporter certaines précautions sans lesquelles la dissolution de l'oxyde métallique ne se produit pas. On prend environ un demi-centimètre cube d'une faible solution de sulfate de cuivre qu'on introduit dans un verre, et l'on verse rapidement dessus 25 centimètres cubes à peu près de soude, en communiquant au liquide un mouvement de rotation dans le verre. On agite vivement le tout à l'aide d'une baguette, et après avoir décanté, pour séparer une petite quantité d'oxyde de cuivre précipité, on obtient une liqueur d'un beau bleu foncé qu'il faut tenir à l'abri de la lumière. Il importe d'éviter le contact de toute vapeur ammoniacale, car des traces de cet alcali troublent complétement l'effet

produit par cette liqueur cupro-potassique. Pour se servir de celle-ci, on l'ajoute dans la proportion d'un tiers environ au vesou qu'on soupçonne contenir du sucre interverti, et l'on abandonne à lui-même le mélange qui, au bout de deux ou trois minutes, passe du bleu foncé au rouge violet, s'il s'y trouve du glucose en quelque faible quantité que ce soit. Aucune autre substance du jus de la canne ne possédant, en pareil cas, la propriété de provoquer un changement de couleur si nettement accusé, ce réactif (1), en raison de sa sensibilité et de la facilité de son emploi, convient très-bien lorsqu'on veut seulement reconnaître la présence du sucre interverti dans un liquide extrait d'une plante quelconque; mais son instabilité, due à la séparation lente de l'oxyde métallique, ne permet pas d'en faire, comme la liqueur de Frommherz, un moyen de dosage.

III. Des matières organiques autres que le sucre. — *Proportion dans laquelle se trouvent ces matières. — Matière coagulable par l'alcool. — C'est à elle qu'est due la transformation visqueuse. — Son accumulation dans les sirops.*

On a indiqué un grand nombre de substances organiques plus ou moins bien définies dans le jus de la canne; mais comme elles sont loin d'avoir toutes une égale importance pendant le travail d'extraction du sucre, nous nous bornerons, pour le moment, à envisager seulement celles qui exercent une influence réelle sur les qualités du vesou,

(1) Ce réactif, comme je l'ai fait voir il y a plusieurs années, possède la propriété de passer au violet sous l'influence de l'albumine de l'œuf, du sang et de la plupart des liquides provenant de l'organisation animale, mais reste indifférent au contact de l'albumine extraite du règne végétal et de celle qui est excrétée avec l'urine humaine dans certains cas pathologiques. Les substances azotées que renferme la canne n'ont pas le pouvoir de faire tourner au rouge cette liqueur bleue, le sucre interverti est le seul corps pouvant alors provoquer ce virement de couleur.

nous réservant d'en décrire les autres plus tard, et d'en faire l'objet d'une étude spéciale. L'acétate de plomb basique, mélangé au vesou, y provoque un abondant précipité dans lequel se trouve entraînée la plus grande partie des matières végétales autres que le sucre; ce précipité, ainsi qu'on peut s'en assurer, renferme également à l'état de sels plombiques quelques-uns des acides qui se trouvaient dans le vesou en combinaison avec des bases alcalines. Si l'on emploie l'acétate de plomb pour déterminer la quantité de ces substances organiques, il faut donc tenir compte de la différence résultant de l'action de ce sel sur les carbonates, chlorures et sulfates du vesou; autrement on agirait sur un premier produit d'un chiffre trop élevé. Nous avons fait usage de l'acétate basique; mais nous avons eu soin de déduire, du précipité obtenu, le poids de la quantité de sels insolubles entraînés en même temps que les matières végétales. Nous avons donné, dans le tableau général, inséré plus haut, la proportion de ces matières pour 1000 grammes de vesou provenant de cannes prises dans différentes conditions d'âge, de climat, etc., et nous les avons, en moyenne, estimées à 3,5 millièmes du poids du jus de la canne. Nous avons vu, en outre, qu'elles augmentaient dans le vesou avec la pression, et qu'elles pouvaient être ainsi un surcroît de difficultés pour le fabricant. Quelle que soit la canne qu'on examine, c'est toujours dans la partie la plus élevée de cette plante et par conséquent dans la tête que se rencontre la plus forte proportion de matières végétales. Les cannes qui n'ont pas acquis tout leur développement n'en renferment généralement pas une quantité beaucoup plus considérable que les cannes arrivées à maturité, si l'on compare le poids de ces substances à celui du vesou et non pas, comme paraissent l'avoir fait quelques auteurs, à celui de l'ensemble des matières dissoutes. Si nous groupons ces diverses matières en trois catégories, l'une comprenant ce que nous avons

déjà décrit sous le nom de matière granulaire, l'autre l'albumine du vesou ou substance protéique coagulable par la chaleur, et la troisième une ou plusieurs substances azotées coagulables seulement par l'alcool et les solutions métalliques, nous trouverons qu'elles sont en moyenne dans les proportions suivantes :

Matière granulaire............	0,287
Albumine....................	0,076
Autres substances végétales.....	0,637

et comme elles entrent en totalité dans le vesou pour $\frac{35}{10000}$, il en résulte que 100 parties de ce liquide renferment :

Matière granulaire..	0,100
Albumine....................	0,027
Autres substances végétales.....	0,223
	0,350

L'albumine qui se trouve dans le jus de la canne se coagule vers 80 degrés, et précipite ordinairement par les acides puissants sans se redissoudre sensiblement dans un excès du réactif. Après la séparation, par la chaleur, de cette albumine, il reste dans le vesou une matière organique complexe, précipitable par l'alcool et par l'acétate neutre de plomb, et très-soluble dans les alcalis et les acides, même l'acide tannique. Isolée et épurée par plusieurs précipitations au moyen de l'alcool, cette substance est sans odeur ni saveur, blanche, amorphe, sans action sur la lumière polarisée, dégageant de l'ammoniaque, lorsqu'elle est chauffée avec de la chaux ou de la potasse, déliquescente quoique ne se redissolvant qu'en partie après avoir été isolée. Abandonnée dans l'eau, elle forme une solution trouble et visqueuse; mélangée à de l'eau sucrée, elle rend celle-ci également visqueuse, et m'a paru être la cause réelle de cette consistance visqueuse que prennent le vesou et le sirop avant de subir la fermentation. Cette matière, échappant aux agénts qui sont employés pour

purifier le vesou. s'accumule dans ce liquide et se retrouve en quantité considérable dans les sirops. Elle doit être considérée comme l'une des principales causes qui s'opposent à l'extraction du sucre de second jet, car elle est un obstacle puissant a la cristallisation régulière de ce corps. Cette substance, de nature complexe, joue donc un rôle important dans la sucrerie coloniale et mérite à ce titre de devenir l'objet d'une étude plus complète. Nous déterminerons tout à l'heure les quantités qu'en renferment les différents sirops.

IV. Des substances minérales. — *Leur nature. — Analyse quantitative de cendres. — Persistance de leurs éléments. — Similitude de composition des cendres de cannes saines et malades.*

Nous avons évalué, d'après de nombreuses analyses, la quantité des sels minéraux contenus dans le vesou provenant de cannes bonnes à être exploitées, à 2,9 pour 1000 de ce liquide. La matière saline, comme la substance organique, se trouve en plus forte proportion dans la tête de la canne que dans toute autre partie. Les résultats fournis par l'analyse de jeunes cannes n'ont pas toujours confirmé l'opinion si souvent exprimée que les sels du jus extrait de cette plante sont en quantité d'autant plus grande que celle-ci est plus éloignée du terme de son développement.

La nature du sol m'a paru, au contraire, avoir, à cet égard, une influence des plus marquées; et c'est à elle surtout que les variations constatées dans les chiffres représentant les substances salines doivent être rapportées.

La matière minérale fixe, contenue dans le vesou, est formée principalement de potasse, de soude, de chaux et d'o[illegible] de fer à l'état de carbonate, chlorure, sulfate, bi-[illegible] et silicate, auxquels se trouvent mélangés des [illegible]ine et de magnésie. L'analyse suivante, prati-[illegible]ndres provenant d'un grand nombre de ve-

tous extraits de cannes de diverses espèces et cultivées dans des terrains de nature différente, peut être considérée comme résumant les proportions dans lesquelles s'y trouvent les substances qu'il nous importe le plus de déterminer :

Potasses et soude	18,83
Chaux	8,34
Oxyde de fer	1,99
Silice	11,48
Alumine, magnésie et acides en combinaison avec les bases ci-dessus	59,36
	100,00

Les plantations de cette colonie ayant été à deux reprises différentes compromises par des altérations profondes qui, une première fois, ont nécessité l'abandon de la canne d'Otaïti, et il y a quelques années un emploi plus modéré et plus rationnel de l'espèce Bellouguet, il nous a semblé intéressant de rechercher si les cendres de ces cannes présentaient, sous le rapport des substances qui les constituent, des modifications nettement appréciables. Les recherches que nous avons tentées dans cette voie sont restées sans résultat; nous avons constamment retrouvé les bases salines qu'on rencontre à l'état normal, et nous n'avons constaté pour les alcalis fixes ni augmentation ni diminution susceptibles d'être rapportées à d'autres causes qu'aux variations propres à ces corps ou aux erreurs que comportent souvent de pareilles analyses.

Pour terminer ce qui a rapport à cette partie de notre sujet, nous donnons la quantité de sels fixes contenus en moyenne dans les quatre espèces de cannes les plus cultivées dans cette colonie. Cette quantité a été déterminée par l'incinération de minces parties de ces cannes préalablement soumises pendant plusieurs jours, à l'étuve, à une température de 100 degrés centigrades :

	Bellouguet.	Guinghan.	Bambou.	[illegible]
Eau, sucre et matière organique.......	98,8	98,9	99,32	99[illegible]
Sels..............	1,2	1,1	68	[illegible]
	100,0	100,0	100,00	100,[illegible]

TROISIÈME PARTIE.

I. Modifications subies par le vesou. — *Modifications provoquées par la matière azotée coagulable par l'alcool. — Proportion dans laquelle cette substance et les matières salines s'accumulent dans les sirops. — Modifications dues au glucose et à la chaux. — Analyses de sirops provenant de vesous travaillés avec une réaction acide et une réaction neutre.*

Les modifications subies par le vesou pendant le travail d'extraction, tel qu'il est effectué dans cette colonie, sont inhérentes à la nature même de ce liquide, ou prennent naissance sous l'influence d'agents extérieurs. Les unes sont quelquefois utiles, le plus souvent contraires au but que se propose le fabricant; les autres sont toujours provoquées de manière à obvier à des inconvénients déterminés, et à diriger régulièrement la marche de la fabrication.

Le cadre étroit dans lequel nous sommes obligé de nous renfermer ne nous permet pas de faire ici l'histoire de toutes ces modifications qui, pour être décrites en détail, exigeraient au moins le double de l'espace consacré aux différentes parties de ce Mémoire.

Nous nous bornerons à faire ressortir l'influence exercée sur le sucre du vesou par les diverses matières qui ont été plus particulièrement l'objet des observations que nous avons présentées dans les pages précédentes.

Nous ne répéterons pas ce que nous avons déjà dit, à l'article de l'examen microscopique, de la matière granulaire et du pouvoir qu'elle possède de provoquer en un temps très-court la fermentation du jus extrait des cannes les

plus saines. Mais c'est ici que nous devons faire ressortir les remarquables différences qu'impriment à la fermentation qui se développe dans le vesou les diverses substances azotées que renferme naturellement ce liquide. On sait que le sucre soumis à la fermentation fournit des produits qui ne sont pas toujours semblables, et que les décompositions auxquelles il donne alors lieu dépendent du ferment employé ou, ce qui revient au même, de la substance qui a été l'origine de ce ferment. Les substances azotées du vesou que nous avons comprises en trois catégories, et que nous avons désignées par les noms de matière granulaire, matière albumineuse et matière coagulable par l'alcool, jouissent de la propriété de provoquer la fermentation de ce liquide; mais elles n'agissent pas toutes les trois avec la même énergie, et l'une d'elles seulement est apte à déterminer la fermentation alcoolique proprement dite, tandis que les deux autres (l'albumine et la matière coagulable par l'alcool et non coagulable par la chaleur) donnent, en même temps, naissance à des produits acides et sont d'une action beaucoup plus lente. La matière granulaire est donc l'origine du ferment le plus actif qui se développe dans le jus de la canne au contact de l'oxygène de l'air, et en outre elle tient d'une manière particulière sous sa dépendance la transformation du sucre en alcool et en acide carbonique.

Cette remarque nous a conduit à une application dont les distillateurs pourront apprécier l'utilité : c'est le mélange d'une petite quantité des écumes qui viennent d'être enlevées de la surface du vesou porté à l'ébullition, aux sirops qui entrent difficilement en fermentation. La matière granulaire que renferment ces écumes donne lieu alors à une fermentation qu'on aurait vainement cherché à provoquer par les moyens ordinaires.

Nous n'insisterons pas davantage, pour le moment, sur ces diverses particularités. Nous croyons d'ailleurs avoir

suffisamment tracé le rôle important que joue cette substance dans la fabrication coloniale et avoir montré tout l'avantage qui résulterait de son élimination du vesou, à la sortie même du moulin. Nous avons, à ce sujet, indiqué un mode de procéder qui pourrait incontestablement rendre de grands services à l'industrie sucrière, s'il était mis en pratique par quelque habile mécanicien.

L'accumulation, dans la clairce et les sirops, de la matière complexe azotée que nous avons décrite plus haut, est un fait qui n'a pas, jusqu'à présent, suffisamment fixé l'attention des planteurs sucriers, et qui mérite cependant d'être étudié avec un soin tout spécial. C'est à cette substance que doit être attribuée, ainsi que nous l'avons montré, la consistance visqueuse du vesou et cette altération ou fermentation dite visqueuse dont la cause a été diversement appréciée par les auteurs.

La présence d'un corps aussi déliquescent en notable quantité dans le sirop est un obstacle à la cristallisation du sucre, dont il provoque en outre la fermentation avec rapidité lorsqu'une suffisante proportion d'eau est ajoutée à la liqueur sucrée.

Il est essentiel de faire remarquer qu'aucun agent employé jusqu'ici dans la fabrication coloniale n'a d'action sur cette substance, qui échappe presque tout entière et se concentre de plus en plus dans les liquides sur lesquels porte le travail de nos usines.

L'emploi d'un corps capable de se combiner à cette matière visqueuse et de la précipiter des sirops aurait, sans aucun doute, pour résultat d'augmenter de beaucoup la production sucrière. L'alcool qui est obtenu dans cette colonie, à un prix si réduit, trouverait là, j'en suis persuadé, une application des plus utiles.

On pourra se faire une idée de la proportion dans laquelle cette matière augmente en se concentrant dans les sirops, si l'on consulte la dernière colonne du deuxième

tableau publié plus bas. On verra que les chiffres qui la représentent suivent une progression rapide et qu'ils sont six ou sept fois plus élevés pour les troisièmes sirops que pour la clairce à 22 degrés Baumé.

En examinant la colonne précédente, on constatera également la progression croissante que suivent les quantités de matières salines propres aux différents sirops. Ces deux espèces de substances ne suffisent pas, toutefois, pour expliquer la résistance qu'opposent à la cristallisation les sirops qui sont produits dans certaines circonstances.

Il est une cause bien autrement active, c'est la présence, dans les liquides sucrés soumis au travail, d'une quantité plus ou moins grande de glucose. Ce glucose ou sucre interverti est la pierre d'achoppement de l'industrie coloniale, et la source des principales difficultés contre lesquelles le planteur a sans cesse à lutter. Nous avons établi de la manière la plus évidente que le sucre liquide n'était pas, comme on le pensait généralement, un produit d'altération de la canne, mais bien une partie primordiale de son organisation, et que ce sucre y était d'autant plus abondant, que cette plante était plus éloignée du terme de son développement. Nous avons aussi fait voir que si le corps de la canne mûre en contenait seulement des traces, la portion supérieure ou tête en renfermait au contraire une notable quantité; et que toute cause provoquant une végétation anormale avait pour effet de faire réapparaître cette substance dans la plante saccharifère. D'après cela, on peut conclure que dans le vesou qu'on travaille généralement il existe toujours du lévulose, et que celui-ci s'y rencontre en proportion d'autant plus élevée, que les cannes exploitées sont moins mûres, qu'elles appartiennent à une localité plus humide, et qu'elles ont été sectionnées à un endroit plus rapproché de l'insertion des feuilles vertes.

La présence du sucre interverti admise dans le vesou, il est aisé de comprendre la première difficulté qui se pré-

sente et l'impossibilité à peu près absolue de la combattre efficacement. Comment, en effet, éviter l'action si préjudiciable de la chaux sur le lévulose qui, à la température de l'ébullition et au contact de cet alcali, donne naissance à ces produits glucosiques noirs dont la présence altère si profondément la couleur du vesou et, en définitive, la qualité du sucre obtenu? Comment obvier à un inconvénient aussi réel, et cependant arrêter la trop grande tendance que montrent ces vesous à produire, pendant l'ébullition, une considérable quantité de glucose?

L'alcalinité du liquide mettrait sans doute un terme à cette rapide transformation; mais cette alcalinité aurait elle-même, en pareils cas, des conséquences plus funestes que le mal contre lequel elle serait appliquée.

La chaux, dont l'utilité est incontestable, mais dont on est trop disposé à exagérer l'importance, ne peut donc être employée en excès sans devenir la cause d'une des plus nuisibles modifications que subit le vesou : celle qui a pour résultat immédiat la coloration brune du sirop, et pour conséquence ultérieure la production d'un sucre coloré sale et pâteux.

Sans entrer plus avant dans les détails de cette action de la chaux sur les vesous contenant une certaine quantité de lévulose, détails trop connus pour avoir besoin d'être développés ici, nous dirons que les difficultés éprouvées par la fabrication sucrière dans les localités humides, et les qualités inférieures produites par celles-ci jusqu'au moment où les appareils à cuire dans le vide y ont été appliqués, doivent être principalement, sinon complétement, attribuées à la forte proportion de glucose que renferment normalement les cannes cultivées dans ces endroits, mais presque toujours coupées en pleine végétation.

Lorsque le vesou ne contient que des traces de cette substance, ainsi que cela a lieu dans les régions sèches et aérées, il est d'un travail beaucoup plus facile; mais même

alors l'emploi de la chaux ne peut être forcé sans nuire très-manifestement à la qualité du sucre.

Le rôle de la chaux, dans la fabrication telle qu'elle est opérée aujourd'hui, doit donc se limiter à neutraliser peu à peu et modérément l'acidité du vesou. Employé en trop petite quantité, cet alcali ne mettra pas un obstacle suffisant à la transformation glucosique du sucre cristallisable sous l'influence de la matière azotée non coagulable par la chaleur, et les sirops seront fortement chargés de lévulose; employé de manière à entretenir dans le liquide une légère réaction alcaline, le sucre du vesou sera à peine interverti; mais il acquerra une nuance qui, sur le marché, le placera à un rang tout à fait inférieur. Et comme les qualités ou les nuances les plus recherchées et les plus rémunératrices ne peuvent être obtenues qu'à l'aide d'un vesou maintenu légèrement acide, l'attention du fabricant devra être dirigée de manière à réaliser ces nuances en éprouvant la moindre transformation glucosique possible, c'est-à-dire à ne pas dépasser, pour un type donné, le degré d'acidité qu'il réclame.

Mais c'est surtout après la séparation des écumes que l'acidité du vesou doit être soigneusement observée, car la température du liquide s'élève alors rapidement, et l'interversion du sucre cristallisable n'est que plus facile. Cette acidité augmente en raison de la proportion des matières albuminoïdes non coagulées, et celles-ci deviennent ainsi la cause indirecte, mais active, de la formation du glucose.

Pour apprécier les différentes quantités de sucre interverti qui se produisent tant sous l'influence des qualités normales du vesou employé que par suite de l'acidité plus ou moins grande de ce liquide pendant le travail, nous avons fait quelques analyses qui se trouvent consignées dans les deux tableaux suivants :

Quantités de sucre cristallisable, de sucre interverti et de matières salines contenues dans 1000 grammes de sirop à T 25 degrés centigrades, et à 41 degrés Baumé, la qualité du sucre fabriqué étant à peu près semblable.

	NOM de L'ÉTABLISSEMENT.	RÉACTION DU SIROP.	QUANTITÉ de sucre incristallisable contenue dans le vesou d'où provient le sirop analysé.	TOTAL du sucre trouvé.	SUCRE cristallisable.	SUCRE interverti.	PROPORTION dans laquelle se trouvent le sucre cristallisable et le sucre interverti pour 100 du sucre total.		MATIÈRE saline.
							Sucre cristallisable.	Sucre interverti.	
Premier sirop...	La Gaieté.....	A peu près neutre.	0,003	830	752	78	91	9	27
Id........	Labourdonnais.	Acide.......	0,004	813	597	216	73	27	40
Id........	Bel-Étang.	A peu près neutre.	0,012	718	544	174	76	24	
Id..	Sébastopol...	Neutre...	0,009	741	592	149	80	20	
Id........	Moka.........	A peu près neutre.	0,008	699	525	174	75	25	
Deuxième sirop..	La Gaieté.....	A peu près neutre.		691	576	116	83	17	46
Id........	Labourdonnais.	Acide...........		741	499	242	67	33	50
Id........	Bel-Étang.....	Acide..		506	296	210	58	42	
Troisième sirop.	La Gaieté.....	Neutre..........		629	483	146	77	23	60

Détermination des quantités relatives de sucre interverti et de matières salines et albuminoïdes se trouvant dans le vesou et les différents sirops qui en proviennent, ramenés à la même température et à la même densité.

	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ.	RÉACTION.	QUANTITÉ absolue de sucre.	SUCRE cristallisable.	SUCRE incristallisable.	PROPORTION dans laquelle se trouvent le sucre cristallisable et le sucre interverti pour 100 du sucre total. Sucre cristallisable.	Sucre interverti.	CENDRES pour la même quantité de liquide.	SUBSTANCES albuminoïdes pour la même quantité de liquide.
Cannes arrivées à leur entier développement et mûres, travaillées avec une réaction neutre après la séparation des écumes.										
Vesou provenant des cannes ci-dessus............	25°	1071	Acide.	0,167	0,164	0,003	98	2	0,0032	0,0039
Sirop fourni par le vesou ci-dessus et examiné au moment où il est envoyé de la batterie au vide à (22 degrés B.)...........................	»	»	Neutre.	0,165	0,158	0,007	95	5	0,0025	0,0032
1er sirop provenant du précédent après extraction du sucre de 1er jet..........................	»	»	»	0,147	0,122	0,015	83	17	0,0083	0,0063
2e sirop provenant du précédent après extraction du sucre de 2e jet..........................	»	»	»	0,125	0,098	0,027	78	22	0,0108	0,0109
3e sirop provenant du précédent après extraction du sucre de 3e jet..........................	»	»	»	0,114	0,083	0,031	73	27	0,0164	0,0213
Cannes entièrement développées, mais non encore mûres et d'un vesou peu riche, travaillées avec une réaction à peu près neutre.										
Vesou provenant des cannes ci-dessus...........	25°	1063	Acide.	0,144	0,129	0,015	87	13	0,0022	0,0047
Sirop fourni par le vesou ci-dessus et examiné au moment où il est envoyé de la batterie au vide à (22 degrés B.)...........................	»	»	A peu près neutre.	..	..	..	..	..	..	..
1er sirop provenant du précédent après extraction du sucre de 1er jet..........................	»	»	»	0,125	0,096	0,029	76	24	0,0087	0,0071
2e sirop provenant du précédent après extraction du sucre de 2e jet..........................	»	»	Neutre.	0,099	0,057	0,042	57	43	0,0110	0,0132
3e sirop provenant du précédent après extraction du sucre de 3e jet..........................	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..

Il ressort de ces analyses, en ce qui concerne les modifications propres au sucre interverti :

1° Que deux vesous provenant, l'un de cannes non mûres quoique entièrement développées, et l'autre de cannes arrivées à maturité, travaillés tous deux dans des conditions semblables, donnent lieu à une transformation glucosique du sucre cristallisable, peu active pour le second, très-énergique pour le premier, et cela dans une proportion telle, que le deuxième sirop résultant des cannes non mûres contient à peu près parties égales de sucre prismatique et de lévulose, c'est-à-dire doit être abandonné, tandis que le troisième sirop, produit des cannes mûres, ne renferme que 27 pour 100 de lévulose et se trouve apte, par conséquent, à subir une nouvelle cuisson ;

2° Que l'acidité entretenue dans le vesou dans le but d'obtenir certaines qualités de sucre est souvent poussée au delà des conditions nécessaires pour réaliser ces qualités, et devient ainsi une cause de perte très-appréciable, les sirops ne pouvant guère être recuits avec profit lorsque la quantité de lévulose dépasse 37 pour 100 du poids total de la matière saccharine qu'ils renferment.

Obligé de nous renfermer dans de certaines limites, nous ne pouvons pas poursuivre plus loin cette étude de la transformation du sucre cristallisable. Ce que nous venons de dire sur cette importante question, et les résultats consignés dans les tableaux ci-dessus, suffiront toujours pour permettre aux personnes étrangères à l'industrie sucrière d'apprécier le rôle considérable que joue, dans la production coloniale, le lévulose ou sucre incristallisable, dont les cannes exploitées renferment toujours une quantité plus ou moins grande.

II. Rendement en sucre des différents vesous. — *Difficulté d'indiquer un rendement moyen général. — Rendement obtenu à* Labourdonnais *pendant dix années.*

Le rendement obtenu à l'aide des procédés dont dispose notre industrie coloniale est nécessairement affecté d'une manière très-sensible par cette tranformation glucosique, et l'on peut dire d'une manière générale que toutes les causes qui tendent à développer celle-ci concourent doublement à diminuer la quantité de substance saccharine à extraire du vesou; car elles ne provoquent pas seulement la perte qui résulte du passage du sucre cristallisable à l'état incristallisable, mais elles introduisent et accumulent dans les sirops une matière dont la présence devient de plus en plus un obstacle à la séparation du sucre qui s'y trouve encore en très-forte proportion.

La barrique de vesou (247 litres) pèse généralement 530 livres au moins, et 544 livres au plus. Dans le premier cas, elle contient environ 75 livres de sucre, et dans le second 121 livres. En moyenne, cette quantité de sucre peut être évaluée à 95 livres par barrique du vesou le plus ordinairement exploité. Toutes choses étant égales, la proportion de sucre qui sera retirée d'une barrique de jus de canne dépendra non-seulement de la richesse relative de ce liquide, mais encore des diverses circonstances au milieu desquelles la fabrication aura été placée. Et, comme ces circonstances sont elles-mêmes très-modifiables, il est difficile d'indiquer un chiffre qui représenterait le rendement général et moyen de la sucrerie de cette colonie. Nous pouvons cependant donner, à cet égard, quelques indications particulières qui permettront d'apprécier le rendement des usines placées dans les conditions les plus favorables. Pour cela, nous ne saurions mieux faire que de transcrire ici les renseignements qui nous ont été bienveillamment communiqués par l'honorable C. Wiehé, le propriétaire de l'un

des établissements les plus beaux et les mieux administrés de ce pays.

Quantité moyenne de sucre par barrique de vesou.		Produit net des coupes.	Terme moyen du rendement par arpent.	Quantité de sucre de 2e et 3e jets pour 100 de sucre de 1er jet.			Moyenne de [illegible] Mélasse liqu[illegible] par 100 millions [illegible]
Coupe.				2e jet ou sucre de 1er sirop	3e jet ou sucre de 2e sirop	Total.	
	liv.	liv.					
1854-55	80	3,008,137					
1855-56	76 $\frac{1}{2}$	2,287,259					
1856-57	77 $\frac{1}{4}$	3,341,800					
1857-58	73	2,790,000					
1858-59	72	2,891,776					
1859-60	70	1,902,336	liv.				
1860-61	70 $\frac{1}{2}$	3,422,584	5415	liv.	liv.	liv.	
1861-62	75 $\frac{1}{2}$	2,047,940	3250	21	6 $\frac{1}{2}$	27 $\frac{1}{2}$	
1862-63	75 $\frac{1}{2}$	3,374,761	4712	22	6 $\frac{1}{2}$	28 $\frac{1}{2}$	28 $\frac{1}{2}$ p. 100 millions
1863-64	75	2,662,924	3848	25	8 $\frac{1}{2}$	33 $\frac{1}{2}$	33 $\frac{2}{3}$ »

Les résultats auxquels nous sommes arrivés à *la Gaieté* pendant ces deux dernières années étant, à peu de chose près, conformes à ceux inscrits dans ce tableau, nous nous abstenons de les reproduire.

SUR LES PHOSPHATES DE THALLIUM;

PAR M. A. LAMY,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en décembre 1862 (1), j'avais dit que le thallium formait avec l'acide phosphorique un phosphate soluble, et que cette propriété s'ajoutait, pour les fortifier, à

(1) [illegible]es *de Chimie et de Physique*, t. LXVII, et *Mémoires de la Société* [illegible]*iences de Lille*, t. IX, 2e série, 186[illegible].

toutes les raisons qui m'avaient conduit à placer le nouveau métal plus près du potassium que du plomb. M. Crookes, qui a répété une partie de mes expériences (1), a contesté l'exactitude de ce fait, en prétendant que le phosphate de thallium était très-peu soluble, trois fois moins environ à 100 degrés que le protochlorure, et a tiré de son observation une conséquence directement opposée à la mienne.

Bien que je fusse certain d'avoir obtenu un phosphate de thallium très-soluble, j'ai cru néanmoins devoir reprendre l'étude de ce corps, en variant les conditions de sa préparation; et les recherches auxquelles je me suis livré ont non-seulement confirmé mes premières indications, mais m'ont conduit à des résultats nouveaux, que j'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie dans ce Mémoire.

Le thallium forme avec l'acide phosphorique non pas un, mais plusieurs phosphates, la plupart très-solubles, et pour le moins aussi variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés correspondants des métaux alcalins.

J'ai en effet obtenu :

Un phosphate neutre.....	$PhO^5, 2TlO, HO + HO$,
Un phosphate acide......	$PhO^5, TlO, 2HO$,
Un phosphate basique....	$PhO^5, 3TlO$,
Un pyrophosphate neutre.	$PhO^5, 2TlO$,
Un pyrophosphate acide..	PhO^5, TlO, HO,
Enfin, un métaphosphate..	PhO^5, TlO.

Caractères généraux. — Tous ces sels sont blancs, la plupart très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils se distinguent aisément des phosphates de tous les autres métaux alcalins. D'abord, à cause de l'insolubilité du protochlorure de thallium, ils précipitent tous en blanc

(1) *On thallium* (*Journal of the Chemical Society*), 2e série, t. II, 1864.

par l'acide chlorhydrique. Ensuite, et la réaction est remarquable, tous, excepté le métaphosphate, donnent un précipité blanc cristallin par l'acide azotique, pourvu que leurs solutions ne soient ni chaudes ni trop étendues. Le précipité se dissout aisément à chaud et cristallise par refroidissement de la liqueur, en présentant les caractères du nitrate de thallium. Enfin, les phosphates et les pyrophosphates de thallium donnent avec les alcalis un précipité blanc de phosphate basique très-peu soluble, tandis qu'ils ne précipitent pas par les carbonates alcalins, ni même par les alcalis en présence de ces carbonates.

Phosphate de thallium neutre, $PhO^5, 2TlO, HO + HO$. — On obtient ce composé en saturant, à la température de l'ébullition, de l'acide phosphorique ordinaire par du carbonate de thallium.

C'est ce sel que j'avais préparé il y a deux ans et demi, et dont il est question dans le Mémoire cité plus haut. Il est insoluble dans l'alcool, mais tellement soluble dans l'eau, que sa dissolution peut être amenée à l'état de consistance sirupeuse avant de cristalliser, et qu'il n'est pas facile d'en obtenir des cristaux bien nets et isolés. Il a une réaction légèrement alcaline, comme le phosphate de soude ordinaire. Mais il ne contient qu'un seul équivalent d'eau de cristallisation, lorsqu'il a été desséché à 120 degrés, et même fondu à 145 degrés. Vers 170 degrés, il se boursoufle et commence à abandonner visiblement cette eau. Une température supérieure, voisine du rouge sombre, lui fait perdre, en outre, un second équivalent, que l'on doit considérer comme eau de constitution, pour le transformer en une masse vitreuse transparente, très-réfringente, de pyrophosphate de thallium.

Le phosphate neutre de thallium ne coagule pas l'albu-
il précipite le nitrate d'argent en jaune, et la liqueur,
qu'elle était, est devenue franchement acide. Je
rver, toutefois, que le précipité n'est bien

jaune qu'à la condition de verser un excès de nitrate d'argent.

Une réaction qui m'a paru fort intéressante est celle que donne l'acide nitrique. En effet, si l'on verse quelques gouttes de cet acide dans une dissolution un peu concentrée du phosphate en questiou, on obtient immédiatement un précipité blanc. Celui-ci se redissout très-facilement sous l'influence d'une faible élévation de température : il ne se produit pas d'ailleurs si la dissolution de phosphate est étendue au delà de deux à trois fois son volume d'eau. J'ai pu, sans aucune difficulté, reprendre ce précipité, le laver avec un peu d'eau froide, l'éponger, enfin le redissoudre dans l'eau chaude, et obtenir un sel présentant tous les caractères du nitrate de thallium. L'acide nitrique, versé dans le phosphate de thallium, s'emparerait donc d'une partie de la base de ce sel pour former du nitrate de thallium ; mais ce phosphate ne s'unirait pas dans ces circonstances au phosphate en excès pour constituer un nitrophosphate analogue au nitrophosphate de plomb décrit par Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 505).

Les réactions obtenues avec le nitrate d'argent indiquaient bien que, dans le phosphate neutre de thallium, l'acide phosphorique devait être uni à 2 équivalents d'oxyde et 1 équivalent d'eau de constitution, de la même manière que dans le phosphate de soude ordinaire ; mais elles ne faisaient pas connaître le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation. J'ai été conduit à la formule que j'ai donnée plus haut par les déterminations suivantes :

	Poids du sel.	Eau trouvée.	Eau calculée.	Différence.
	gr	gr	gr	gr
I......	6,293	0,227	0,220	+0,007
II.....	4,645	0,165	0,162	+0,003
III	8,985	0,313	0,314	−0,001

Phosphate neutre anhydre, $PhO^5, 2TlO, HO$. — Quelles que soient les précautions que j'ai prises pour saturer parfaitement l'acide phosphorique au moyen d'un excès de carbonate de thallium et par une ébullition plus ou moins soutenue, toujours il s'est produit, au sein de la dissolution de phosphate concentrée, des cristaux qui ne se redissolvaient plus dans une quantité d'eau relativement considérable, quoi qu'ils pussent se redissoudre aisément dans l'eau mère où ils avaient pris naissance. Ces cristaux diffèrent des cristaux très-solubles, qui se forment plus tard ou simultanément dans la même liqueur, par 1 équivalent d'eau de cristallisation. En effet, en les desséchant parfaitement à 120 degrés, j'ai obtenu les résultats suivants dont la précision ne peut laisser de doute dans l'esprit :

	Poids du sel. $PhO^5 2TlO, HO$.	Eau trouvée.	Eau calculée.	Différence.
	gr	gr	gr	gr
I......	1,242	0,020	0,022	—0,002
II	3,705	0,065	0,066	—0,001
III	4,115	0,071	0,071	—0,000

Ce phosphate possède d'ailleurs les mêmes propriétés chimiques que le phosphate hydraté. Mais il est notablement moins fusible et surtout beaucoup moins soluble, comme je l'ai dit. En effet, bouilli avec une grande quantité d'eau, il perd sa transparence et ne se dissout qu'en proportion minime. Au rouge sombre, il abandonne son eau de constitution et se transforme en un pyrophosphate qui, par le refroidissement, se prend en une masse opaque et non vitreuse, comme le pyrophosphate venant du phosphate hydraté.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer qu'en perdant son eau de cristallisation, le phosphate ordinaire perd en même temps sa solubilité. Une semblable propriété a déjà été signalée par nous dans le protoxyde de thallium, lequel devient aussi très-peu soluble en se déshydratant.

Je dois encore faire observer qu'à la rigueur on pourrait considérer le phosphate anhydre en question comme formé de 1 équivalent de phosphate acide et 1 équivalent de phosphate basique, en vertu de l'égalité

$$PhO^5, TlO, 2HO + PhO^5, 3TlO = 2(PhO^5, 2TlO, HO).$$

Et si je fais cette observation, c'est que le résidu fort peu soluble que laisse le phosphate anhydre après son ébullition dans l'eau est composé en grande partie de phosphate basique.

Phosphate acide de thallium, $PhO^5, TlO, 2HO$. — En ajoutant à l'une des deux variétés du sel précédent de l'acide phosphorique ordinaire jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, on donne naissance au phosphate acide de thallium, qui cristallise avec la plus grande facilité en belles lames d'un éclat nacré. Desséché sous le récipient de la machine pneumatique en présence d'acide sulfurique concentré, ou dans une étuve à 100 degrés, ce sel ne renferme que 2 équivalents d'eau de constitution, sans eau de cristallisation. En effet :

1°	2,517 (gr) du sel sec ont perdu au rouge sombre...	0,147 (gr)
2°	5,000 du sel sec ont perdu au rouge sombre...	0,296

tandis que la composition de $PhO^5, TlO, 2HO$ indique pour pertes théoriques : $0^{gr},150$ et $0^{gr},292$.

Dans le verre, la calcination présente quelques difficultés, parce que, vers la fin de l'opération, il faut chauffer au rouge sombre et que le vase est attaqué par le phosphate en fusion. On évite cet inconvénient en se servant d'un creuset de porcelaine ou de platine.

Le phosphate acide de thallium est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, comme le phosphate de soude correspondant. Sa réaction est un peu acide. Il fond à 190 degrés environ, et commence à abandonner son eau en se boursouflant vers 205 degrés. En maintenant une douzaine

de grammes pendant deux heures à une température voisine de 240 degrés, j'ai pu éliminer 1 équivalent d'eau seulement et obtenir un corps visqueux, très-soluble, qui a offert les réactions caractéristiques du pyrophosphate acide de thallium.

Une chaleur rouge, en chassant toute l'eau du phosphate acide, le transforme en une masse blanche, opaque, extrêmement peu soluble dans l'eau, et qui, par ses réactions sur l'albumine et le nitrate d'argent, n'est autre chose que du métaphosphate PhO^5, TlO. Enfin, comme le phosphate neutre, le phosphate acide, en dissolution étendue au plus de deux à trois fois son volume d'eau, donne un précipité blanc de nitrate de thallium par l'acide nitrique.

Phosphate basique, $PhO^5, 3TlO$. — Ce sel peut être obtenu, soit en mélangeant deux dissolutions saturées de phosphate ordinaire de soude et de sulfate de thallium, soit et plus facilement en versant un alcali, de l'ammoniaque par exemple, dans l'un des phosphates précédents. Dans les deux cas, le phosphate obtenu par précipitation est blanc, cristallin, d'un aspect généralement soyeux. Dans le second, la réaction paraît devoir être formulée ainsi :

$$2(PhO^5, 2TlO, HO) + AzH^3, HO$$
$$= PhO^5, 3TlO + PhO^5, TlO, HO, AzH^3, HO,$$

en admettant, pour le *phosphate ammoniaco-thallique*, une composition analogue au phosphate correspondant de soude connu sous le nom de sel de phosphore.

Mais la réaction qui s'applique au premier cas n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire *à priori*, telle, par exemple, que

$$PhO^5, 2NaO, HO + 24HO + 3(SO^3, TlO)$$
$$= PhO^5, 3TlO + 2(SO^3, NaO) + SO^3, HO + 24HO$$

ou

$$2(PhO^5, 2NaO, HO) + 3(SO^3, TlO)$$
$$= PhO^5, 3TlO + PhO^5, NaO, 2HO + 3(SO^3, NaO);$$

car la liqueur, où s'est faite la précipitation du phosphate insoluble de thallium, n'est nullement acide, mais reste plutôt alcaline. En outre, la proportion de phosphate qui se précipite n'est que le tiers environ de la quantité indiquée par la seconde formule. Il y a, non-seulement du phosphate basique qui se dépose, mais encore d'autres phosphates, et très-probablement des phosphates doubles de sodium et de thallium qui prennent naissance.

Le phosphate basique est anhydre et ne fond qu'au rouge sombre. Fondu, il a l'aspect d'un liquide jaune-rougeâtre, lequel, en se refroidissant, passe au jaune et finalement se prend en une masse cristalline blanche, dont la densité (1) est représentée par 6,89 à 10 degrés. Il est très-peu soluble, même dans l'eau bouillante, et tout à fait insoluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse présente une réaction alcaline et donne, avec le nitrate d'argent, un faible précipité blanc-jaunâtre qui devient complétement jaune quand on fait bouillir le mélange des deux sels. Sa composition, déduite des réactions qu'il nous a présentées, doit être $PhO^5, 3TlO$.

A l'appui de cette opinion, nous dirons que nous avons obtenu directement ce phosphate basique, en fondant ensemble, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, 1 équivalent de métaphosphate PhO^5, TlO, et 2 équivalents de carbonate de thallium. La masse fondue, du poids d'une trentaine de grammes environ, a cristallisé avec une telle facilité, qu'en décantant l'excès de liquide vers le commencement de la solidification, j'ai obtenu une belle géode renfermant des aiguilles de 1 à 2 centimètres de longueur. Ce phosphate basique est le seul qu'avait aperçu M. Crookes.

Pyrophosphate neutre de thallium, $PhO^5, 2TlO$. — En chauffant à une température voisine du rouge le phos-

(1) Cette densité a été prise par rapport à l'alcool absolu, qui ne dissout pas sensiblement le phosphate basique.

phate neutre hydrate de thallium, on obtient, avons-nous dit, après le dégagement de toute l'eau, une masse vitreuse transparente qui présente les réactions caractéristiques des pyrophosphates. Cette masse est très-soluble dans l'eau, au point que la dissolution peut être évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, et ne cristalliser confusément qu'à la longue. Mais si l'on reprend ces cristaux par l'eau, après avoir séparé l'eau mère, ils se décomposent partiellement en abandonnant une matière blanche, qui ne paraît pas être du phosphate tribasique, car elle ne fond pas au rouge et précipite en blanc par le nitrate d'argent. On peut essayer de faire cristalliser de nouveau la dissolution limpide résultante : les cristaux obtenus éprouveront une nouvelle décomposition partielle lorsqu'on essayera de les redissoudre. Après ces cristallisations et dissolutions successives, la liqueur finale ne précipite plus franchement en blanc ; une coloration un peu jaunâtre indique qu'il s'est produit un phosphate tribasique soluble.

Le pyrophosphate qu'on obtient en fondant au rouge le phosphate neutre anhydre $PhO^5, 2TlO, HO$, ne présente plus le même aspect, ni tout à fait les mêmes caractères. Il est opaque et d'une structure cristalline (1). Comme le précédent, il éprouve une décomposition partielle en se dissolvant dans l'eau ; mais il en diffère essentiellement par la facilité avec laquelle il cristallise sous la forme de magnifiques prismes transparents qui paraissent appartenir au système irrégulier.

Ces cristaux sont solubles dans deux fois environ leur poids d'eau. La dissolution précipite en blanc par le nitrate d'argent, et la liqueur surnageante est parfaitement neutre, conformément à l'équation

$$PhO^5, 2TlO + 2(AzO^5, AgO) = PhO^5, 2AgO + 2(AzO^5, TlO).$$

(1) [illegible] ne diffère du précédent que [illegible] par l'oxyde de thallium.

existe des arséniates de thallium solubles comme les phosphates. Ainsi, en saturant à l'ébullition l'acide arsénique par le carbonate de thallium, j'ai obtenu un arséniate très-soluble dans l'eau, susceptible de cristalliser en belles aiguilles transparentes, fusible à une température relativement peu élevée, perdant son eau par la calcination et se transformant finalement en une masse vitreuse, transparente, absolument comme le phosphate correspondant.

Considérations générales relatives à la classification du thallium.

Dès l'origine de mes recherches, j'ai cru pouvoir assigner au thallium une place à côté des métaux alcalins, et M. Dumas, dans son Rapport sur mes travaux, a prêté à cette classification l'appui de sa haute autorité. En Angleterre, quelques savants, M. Crookes en particulier, ont préféré, au contraire, rapprocher le thallium des métaux lourds, comme le plomb. Les principales raisons que donne ce chimiste en faveur de son opinion sont les suivantes (1):

L'insolubilité complète ou presque complète de quelques composés, tels que le peroxyde, le protochlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure, le phosphure, le chromate et le *phosphate* de thallium; la prompte réduction de ses sels par le zinc, leur action toxique; la facilité avec laquelle le protoxyde peut abandonner son eau d'hydratation et perdre en grande partie sa solubilité; le haut poids atomique du métal, la complexité de son spectre photographique, son faible pouvoir conducteur de l'électricité, et, en général, la plupart de ses propriétés physiques.

Cette opinion de M. Crookes me paraît, aujourd'hui moins que jamais, pouvoir être sérieusement soutenue.

Et d'abord, s'il est vrai que le bromure, l'iodure et le protochlorure soient presque insolubles, par contre ce

(1) *On thallium* (*Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, 1864).

métal forme des chlorures supérieurs solubles, un fluorure simple et un fluorure double avec le silicium, également solubles. La prétendue insolubilité du phosphate, que M. Crookes a invoquée pour les besoins de sa cause, lui est tout à fait contraire, parce que rien n'est plus caractéristique que l'analogie des nombreux phosphates solubles de thallium avec les composés correspondants des métaux alcalins.

Quant aux propriétés physiques, elles ont une importance secondaire dans la classification. D'ailleurs, il en est qui sont aussi bien en faveur de l'alcalinité du thallium que de sa ressemblance avec le plomb. Ainsi le thallium et ses sels ne sont guère plus vénéneux que les sels de baryum. Sa conductibilité électrique est peu différente sans doute de celle du plomb; mais, d'après MM. Vogt et Mathiessen, sa résistance à la conductibilité pour 100 degrés le rapproche au contraire des métaux alcalino-terreux. La complexité de son spectre photographique, contrastant, suivant M. Miller, avec celle des métaux alcalins, constitue-t-elle un argument bien sérieux, quand nous sommes encore si peu éclairés sur la nature des modifications qu'éprouve la matière dans les hautes températures?

Ce qui est bien autrement important pour classer ce corps, c'est l'ensemble de ses propriétés chimiques les plus essentielles, les plus nombreuses, et l'isomorphisme. A ce point de vue, l'insolubilité de quelques composés et les propriétés physiques invoquées plus haut ne sauraient être mises en balance avec les arguments suivants :

L'hydrate de protoxyde de thallium est très-soluble dans l'eau, fortement alcalin et caustique, comme la potasse; son carbonate est également soluble et alcalin à la façon du carbonate de potasse. Il existe, ainsi que je l'ai établi dans ce Mémoire, des phosphates et des arséniates non moins variés que les composés analogues des métaux alcalins. Le sulfate de thallium est soluble et possède la plupart

des caractères du sulfate de potasse; de plus, il est isomorphe avec lui; une analogie de propriétés et un isomorphisme plus absolus encore rapprochent les aluns de thallium et les aluns de potassium; l'isomorphisme se poursuit dans les sulfates doubles de la série magnésienne, dans les bitartrates et les paratartrates. Le thallium forme, comme les métaux alcalins, des sels doubles, dont le nombre s'accroît chaque jour, à mesure que l'on étudie davantage ce curieux métal. Il ne forme pas un sous-nitrate et un sous-acétate comme le plomb, mais son acétate, distillé avec de l'acide arsénieux, produit du cacodyle, comme l'acétate de potasse. Enfin, le thallium partage avec les métaux alcalins, à l'exclusion des métaux lourds, la propriété bien caractéristique de former des composés que j'ai fait connaître sous le nom d'*alcools thalliques*.

Je laisse de côté d'autres propriétés d'une importance moindre, telles que la rapide altération du thallium à l'air, son association avec les métaux alcalins dans certaines eaux minérales, ses relations d'atomicité avec le potassium, l'insolubilité du chlorure double qu'il forme avec le platine, l'analogie observée entre ses sels organiques et ceux de potasse, etc., etc.

Certes, je suis loin de contester les traits de ressemblance du thallium et du plomb. Ils ont contribué à me rendre l'étude du thallium assez difficile pour que tout le premier je me sois empressé de les signaler. Mais, en m'appuyant sur les considérations qui précèdent, je ne m'en crois pas moins et plus que jamais autorisé à maintenir le thallium au rang que je lui ai primitivement assigné dans la classification.

SUR LE POINT RADIANT DES MÉTÉORES D'AOUT;

Par M. CHAPELAS-COULVIER-GRAVIER.

Dans ce travail je me suis proposé, à l'aide de nos nombreuses observations, d'examiner avec soin l'un des problèmes les plus intéressants de la théorie des étoiles filantes; problème dont la solution peut-être un peu trop hâtive a donné naissance à l'hypothèse cosmique de ces météores, dont l'origine et la nature nous sont encore réellement inconnues.

Existe-t-il pour les grandes apparitions d'août un centre spécial d'émanation? Telle est la question que je me suis proposé de résoudre, et dont on comprendra facilement toute l'importance en examinant le principe fondamental de cette théorie, principe d'après lequel *les étoiles filantes périodiques circulent dans des trajectoires comme les planètes, en se groupant par essaims ou plutôt en formant un vaste anneau que traverse annuellement la Terre. Si, pour un moment, on suppose lumineux tous les corpuscules compris dans la section que va traverser la Terre, on les apercevra de loin comme ramassés en un point dans la direction de la tangente à l'écliptique. A mesure que la Terre approchera, tous ces points lumineux se sépareront par un effet d'optique bien connu, et parcourront des lignes droites convergentes vers le point du ciel où ils semblaient ramassés d'abord. L'observation, dit cette théorie, montre en effet que ce point de rayonnement existe dans les apparitions extraordinaires, et qu'il se trouve dans la direction du mouvement de la Terre; seulement les étoiles filantes ne deviennent visibles qu'au moment où elles pénètrent dans notre atmosphère. Quant à leur tendance à se porter du nord-est au sud-ouest, c'est-à-dire dans une direction opposée au mouvement de rota-*

tion de la Terre, ce serait un effet naturel de la composition des vitesses.

Comme on le voit, cette théorie repose entièrement sur l'existence de ces points radiants.

Pour ce qui a rapport au phénomène d'août, quelques observateurs placent ce centre d'émanation dans la constellation de Céphée, d'autres le placent près de ε Cassiopée; enfin d'autres lui assignent encore pour position réelle β de la Girafe.

Quoi qu'il en soit, sans rappeler ici les méthodes employées pour déterminer la position de ces points radiants, sans examiner la valeur des observations à l'aide desquelles ces déterminations ont été établies, je me permettrai cependant de dire que ce n'est point avec des observations tout à fait isolées, c'est-à-dire avec des observations faites seulement à des époques déterminées, ou bien encore, comme cela se pratique en Angleterre, avec des observations faites seulement dans la première partie de la nuit, à l'instant où le nombre horaire des étoiles filantes est encore très-faible, qu'il est possible de tirer des déductions sérieuses et des lois aussi importantes que celles dont il s'agit ici, lois qui aujourd'hui se trouvent en partie détruites par trente années d'observations suivies, faites chaque jour, et seules capables par leur examen d'amener à des conclusions convenables par les points de comparaison qu'elles fournissent d'elles-mêmes.

Pour rétablir les faits et arriver au but que je m'étais proposé, rejetant complétement les méthodes graphiques trop souvent inexactes, j'ai traité la question entièrement par le calcul, et je pense être arrivé ainsi à une solution satisfaisante.

La méthode dont je me suis servi repose sur l'hypothèse suivante:

Je suppose l'observateur placé au centre d'une sphère idéale sur laquelle se trouvent placées toutes les étoiles

filantes. Par le milieu de la trajectoire apparente de chacun de ces météores, je mène une droite au centre de cette sphère, ce qui me donne autant de rayons que d'étoiles filantes. Considérant ensuite toutes ces droites ou rayons comme autant de forces égales données de position par la connaissance de l'azimut et de la distance zénithale, éléments de calcul fournis par l'observation elle-même, je cherche alors la résultante de toutes ces forces, et le point où cette résultante vient percer la surface de cette sphère idéale sera évidemment le centre général d'émanation, c'est-à-dire le point du ciel d'où semblent radier toutes les étoiles filantes observées.

Ceci posé, étendant mes recherches à un certain nombre d'années, je les ai réunies ensuite pour présenter les résultats généraux sous la forme de trois courbes particulières.

Ce sont ces trois courbes que nous allons étudier successivement dans la suite de ce travail.

Courbe n° 1, *Pl. II*. — Considérant séparément, et cela pour chaque année entière y compris le maximum d'août, chacun des seize groupes d'étoiles filantes, c'est-à-dire les étoiles filantes des seize directions azimutales, et appliquant à ces groupes la méthode que je viens d'indiquer, j'ai déterminé pour chacun d'eux la position d'un centre d'émanation; en d'autres termes, j'ai déterminé successivement la position du point de radiation des étoiles venant du nord, de celles venant du nord-nord-est, etc.; j'ai trouvé ainsi que les météores affectant les directions boréales avaient tous leur centre d'émanation rejeté de l'autre côté du zénith dans la partie méridionale du ciel, c'est-à-dire dans la partie du ciel vers laquelle ils se dirigeaient, et réciproquement pour les météores des directions sud; résultats curieux que M. Coulvier-Gravier, dès 1847, signalait à l'Académie à l'aide de seize planisphères différents, un pour chaque direction d'étoiles, et dont il déduisait cette loi importante : qu'une étoile filante descend vers l'horizon

et remonte rarement la verticale, ce qui indiquait d'une manière évidente la position, par rapport à l'horizon, que doit prendre un observateur pour saisir les étoiles de telle ou telle direction.

Actuellement, en traçant une courbe polaire à l'aide des quantités numériques représentant les résultats fournis par toutes les années auxquelles j'ai étendu mes recherches, on voit qu'à part quelques irrégularités inévitables dues à ce genre d'observations, tous ces centres d'émanation se trouvent répartis sur une ellipse légèrement inclinée vers l'est.

Chaque année, suivant la direction prédominante des étoiles filantes, cette ellipse peut subir dans ses divers éléments quelques modifications fort restreintes d'ailleurs, dont le résultat est de déplacer cette courbe parallèlement à elle-même et de quelques degrés seulement, soit vers l'ouest, soit vers l'est. L'année 1845, entre autres, dont les résultats ont été insérés dans notre introduction historique publiée en 1847, présentait un cas tout particulier, en ce que le grand axe de l'ellipse passait par le zénith, tout en conservant à la courbe une inclinaison semblable à celle indiquée par le résultat général que je présente aujourd'hui.

Connaissant la position de ces seize centres particuliers, j'ai calculé d'une manière semblable le centre général d'émanation de tous ces météores; j'ai trouvé ainsi que ce point de radiation générale se trouve placé par 7° 19′ d'azimut et 10° 11′ de distance zénithale.

Courbe n° 2, *Pl. II.* — J'examinerai maintenant les résultats fournis uniquement par l'observation des étoiles filantes durant les grandes apparitions d'août. Si, à l'aide des quantités numériques représentant les résultats fournis chaque année, on trace une courbe polaire, on obtient une ellipse dont la position diffère essentiellement de celle obtenue précédemment, ce qui n'a rien d'étonnant, si l'on réfléchit qu'il ne s'agit ici que d'une seule nuit d'observa-

tions, et qu'évidemment chaque observation doit donner sa courbe particulière pour se résumer dans la courbe générale que nous avons étudiée ci-dessus.

Déterminant également le centre général d'émanation ou de radiation de ces météores d'août, je le trouve par 10° 52′ d'azimut et 14° 38′ de distance zénithale. La position de ce point de radiation diffère donc seulement de 3° 33′ en azimut, et de 4° 27′ en distance zénithale, de celle obtenue pour le point radiant du phénomène général.

J'examinerai actuellement si ce centre d'émanation se comporte comme la théorie l'indique, c'est-à-dire s'il existe une connexion quelconque entre ce centre et l'une des constellations auxquelles on s'est plu à le rapporter, c'est-à-dire s'il se déplace avec cette constellation suivant les lois astronomiques du mouvement diurne. Pour cela je détermine la position de ce centre d'émanation heure par heure, depuis 9 heures du soir jusqu'à 3 heures du matin, espace de temps durant lequel on peut jouir complétement de cette magnifique apparition. En opérant ainsi et en traçant la courbe que décrit ce centre, on voit que du soir au matin le centre d'émanation des étoiles filantes se déplace dans le sens ouest-est, c'est-à-dire en sens inverse du mouvement diurne, résultat qui démontre d'une manière péremptoire l'indépendance complète de ce centre d'émanation.

L'observation, le meilleur contrôle des théories, vient d'ailleurs vérifier entièrement ces résultats. En effet, on sait que la résultante des étoiles filantes, considérées sous le rapport des directions, marche du soir au matin de l'est à l'ouest en passant par le sud; donc, d'après ce qui a été dit plus haut, on doit, puisque les météores affectent principalement les directions de l'ouest au matin, trouver à ce moment leur centre de radiation dans la partie est du ciel, ce qui arrive en effet, ainsi que je viens de le démontrer.

Courbe n° 3, *Pl. II.* — Si nous traitons d'une manière

ière partie de la question, c'est-à-dire si les observations fournies par ces mêmes nt toutefois d'y faire figurer les météores oût, on trouve une ellipse affectant une po-inaison semblables à celles fournies par la voit également que le centre général d'é-uve dans une position identique à celle eux résultats que nous avons étudiés pré-fin, en calculant heure par heure la posi-e de radiation, on trouve qu'à très-peu de crit une courbe analogue à celle que nous ée pour le maximum d'août, preuve évi-ui se passe au moment de cette grande appa-nit d'une manière identique à toute autre nnée : résultats que l'on ne pouvait obtenir un grand nombre d'observations, car il est je n'avais pu appliquer ces recherches qu'au oût seulement, j'aurais été persuadé de l'exis-oint de rayonnement particulier aux météores ue. De l'ensemble de ces recherches, on peut lusions suivantes.

Conclusions.

iste pas de point de radiation particulier au l'août, ce centre d'émanation occupant identi-même position que celui que l'on constate pour ène général des étoiles filantes.

ur nos latitudes, ce point d'émanation se trouve ns la partie septentrionale du ciel, par environ azimut, et 10° 11' de distance zénithale. La po-e ce centre se trouve vérifiée par l'observation, la résultante générale des étoiles filantes sous le des distances se trouvant vers le sud, on sait, résultats que nous venons d'examiner, que ce artenant au groupe sud doit être rejeté de l'autre

côté du zénith, c'est-à-dire dans la partie du ciel vers laquelle ces météores se dirigent.

3° La distance zénithale moyenne des centres des seize groupes d'étoiles filantes est d'environ 49 degrés. Ce résultat deviendra, par la suite, un élément des plus importants; car, lorsque par une série d'observations simultanées bien conduites, on sera parvenu à calculer d'une manière approximative même la hauteur moyenne des étoiles filantes, il sera possible alors de déterminer la distance à laquelle deux observateurs devront se placer pour jouir chacun d'un phénomène particulier, ce qui permettra d'apprécier d'une manière exacte le nombre des météores que l'on peut observer sur une surface donnée.

Je terminerai en disant que ce travail, qui ne m'a pas demandé moins de deux années de recherches laborieuses, a été entrepris sans idées préconçues; j'ai traité cette question ni pour combattre ni pour soutenir la théorie cosmique de ces météores, mais seulement pour vérifier un fait que l'observation ne me démontrait en aucune manière, et arriver ainsi à la connaissance de la vérité. Maintes fois j'ai eu sous les yeux les cartes à l'aide desquelles on prétend encore aujourd'hui prouver l'existence de ces points radiants; n'y ayant trouvé qu'un mode d'opérer des plus empiriques, j'ai préféré employer une méthode plus rationnelle et plus exacte, et c'est ainsi que je suis arrivé, en établissant des points de comparaison que de nombreux documents seuls pouvaient donner, aux résultats que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

RÉSULTAT GÉNÉRAL MÉTÉORIQUE DE L'ANNÉE 1864;

PAR M. COULVIER-GRAVIER.

Nous avons désiré que M. Chapelas-Coulvier-Gravier fît connaître d'abord le travail très-important qu'il a fait

sur les points radiants des étoiles filantes, car les résultats ssortant de ce travail sont des plus utiles pour la connaissance de la physique du globe.

Maintenant, passant à un autre ordre d'idées, nous examinons le résultat général météorique de l'année 1864.

A l'aide des courbes fournies par les observations faites pendant les quatre premiers mois de l'année, c'est-à-dire du 1er janvier au 1er mai, on avait remarqué l'influence des courants de l'est. Or, on sait par les résultats obtenus et insérés dans notre *Album* météorique présenté à l'Académie en 1863, que les courbes tracées avec toutes les étoiles filantes apparues pendant les périodes de sécheresse ont leurs résultantes placées le plus près possible de l'est, et que les mêmes résultats se reproduisent pour les courbes des perturbations dans les mêmes périodes. Au contraire, pour les périodes de pluie, les résultantes des étoiles filantes et de leurs perturbations avoisinent le sud-ouest.

On pouvait donc pressentir au 1er mai que l'année 1864 serait plus sèche qu'humide. En effet, il y a eu 62 jours en faveur du beau temps : c'est ainsi que le niveau moyen des eaux de la Seine, au-dessus de l'étiage relevé au Pont-Royal, n'a atteint, pour toute l'année, que $0^m,74$. Au contraire, dans les années pluvieuses, ce niveau atteint jusqu'à $2^m,26$, ce qui fait pour 1864 une différence en moins de $1^m,52$.

Comme les perturbations accusaient une prédilection des courants atmosphériques de l'est au nord, la chaleur de l'année devait donc être plutôt modérée qu'autrement.

L'année 1864 est une des très-rares années où le niveau moyen des eaux de la Seine a été si peu élevé. De plus, la résultante des perturbations éprouvées par les étoiles filantes se trouve placée vers le nord-est; c'est ainsi que nous trouvons ensuite la direction moyenne des vents observés du troisième au quatrième jour après l'apparition de ces perturbations placée entre le nord et le nord-nord-

est. Ce résultat est parfaitement conforme aux lois que nous avons fait connaître, car ces résultantes coïncideraient évidemment, si nous avions plus d'observations, c'est-à-dire les moyens d'exécution qui nous manquent.

L'Observatoire météorique du Luxembourg possédant aujourd'hui une période de vingt-cinq années d'observations, pendant lesquelles on a noté avec grand soin les jours de pluie et de beau temps, à l'aide de ces documents précieux, qui ont évidemment un grand intérêt au point de vue scientifique, nous avons dressé quatre courbes : la première de ces courbes représente la courbe des jours de pluie du 1er janvier au 31 décembre pendant cette période de vingt-cinq années; la deuxième, reposant toujours sur cette même série, représente la courbe des jours de pluie par mois; la troisième représente le nombre de jours de pluie par année; la quatrième enfin, le niveau des eaux de la Seine observé à l'échelle métrique du Pont-Royal, pour chaque mois de cette longue période. (Voir *Pl. II.*)

En examinant la première courbe, on voit qu'elle présente une grande oscillation, c'est-à-dire que la hauteur des ordonnées est extrêmement variable, ce qui montre clairement combien sont variables aussi les produits météoriques que nous éprouvons et l'impossibilité dans laquelle on se trouve de pronostiquer le temps longtemps à l'avance. En d'autres termes, de ce que les 2, 3, 9 et 12 janvier, par exemple, durant cette période de vingt-cinq années, auront été quatorze ou quinze fois beaux, on ne sera pas pour cela en droit de déduire que l'année suivante le beau temps aura lieu à ces mêmes époques.

Si nous jetons les yeux sur la courbe des mois, on voit qu'excepté février, pendant les six premiers mois fournis par ces vingt-cinq années, le nombre des jours de pluie l'emporte de beaucoup sur les jours de beau temps, tandis que le contraire a lieu pour les six derniers mois. D'où il résulte que le volume des eaux est moins considérable de

...élie au périhélie que du périhélie à l'aphélie. En ...tres termes, on a moins de jours de pluie dans la partie ...l'année où le nombre des étoiles filantes est plus consi-...able.

...a quatrième courbe, représentant le niveau des eaux ...la Seine, vérifie complétement les résultats que nous ...ons d'énoncer.

En examinant la courbe des années, trois faits ont sur-...t attiré notre attention : 1841 à 1860, à dix-neuf ans de ...stance, ont offert le plus grand nombre de jours de pluie : ...41, 77 jours en faveur de la pluie; 1860, 68 jours. 1842 ...1861, toujours à dix-neuf ans de distance, ont offert ...chiffre considérable de jours de beau temps : 1842, ...jours en faveur du beau temps; 1861, 42 jours. Enfin, ...343 et 1862 ont vu les jours de pluie et de beau temps ...balancer. D'après ces résultats, les partisans des retours ...ériodiques des faits météoriques sembleraient complète-...nent dans la vérité; mais il n'en n'est pas ainsi, comme ...n va le voir.

1844 donne une balance de 20 jours en faveur de la ...luie, tandis que 1863 donne 71 jours en faveur du beau ...temps; 1845 a donné 45 jours en faveur de la pluie, et 1864, au contraire, donne 62 jours en faveur du beau temps. Si on dresse une statistique des jours de calme, de grands vents ou tempêtes, de froid ou de chaleur, on arrive à des résultats semblables.

De tout ce qui précède on peut conclure que toutes les statistiques, quelque nombreuses que soient les données qui servent à les établir, quand il s'agit des phénomènes atmosphériques, sont tout à fait incapables de nous indiquer le retour des météores à des époques déterminées. Il faut donc, de toute nécessité, avoir recours à d'autres moyens, non pas pour indiquer les retours, mais bien afin de connaître d'une manière certaine ce qui doit nous arriver sous quatre ou cinq jours; c'est ce que, du reste,

la Marine et l'Agriculture demandent depuis longtemps.

Examinons donc si, par nos persévérantes études, nous n'avons pas été conduits sur la voie tant désirée. Nous avons dit, en effet, qu'aucun produit météorique n'arrive *à terre* sans avoir été signalé dans les hautes régions de l'atmosphère, et que la résultante des diverses directions affectées par les étoiles filantes, la manière dont ces petits corps se présentent, les perturbations qu'ils éprouvent dans le parcours de leurs trajectoires, le calme ou la rapidité de leurs courses, nous indiquent d'une manière péremptoire la valeur et l'intensité de ces produits.

On peut donc dire que les étoiles filantes sont pour nous de véritables girouettes, anémomètres providentiellement placés dans les hautes régions de l'atmosphère, pour nous renseigner, bien avant le baromètre et les autres instruments météorologiques, sur la venue des produits météoriques à venir. Et sans ces télégraphes lumineux, impossibilité complète de se renseigner sur ce qui se prépare dans les régions élevées, où n'apparaissent ni nuages ni vapeurs. Les instruments météorologiques ne sont pour nous, comme nous l'avons toujours dit, que des compléments et des contrôleurs des observations.

Après la statistique des jours de pluie dont nous venons de parler, vient naturellement la statistique des jours d'orages pendant cette même période. Nos relevés nous ont fourni les moyennes suivantes :

	Jours.		Jours.
Janvier......	0,4	Juillet.......	7,4
Février	0,6	Août........	7,0
Mars........	1,5	Septembre....	4,3
Avril........	2,9	Octobre......	1,9
Mai.........	5,4	Novembre....	1,0
Juin........	6,7	Décembre....	0,4

à l'aide desquelles nous avons construit une courbe que nous avons mise également sous les yeux de l'Académie.

…les additionnant, on trouve qu'il y a en moyenne par …née 39 $\frac{3}{17}$ jours d'orage.

…On comprendra facilement combien, dans ce travail, il …t utile de ne point noter seulement les orages dont le …uit se fait entendre à Paris. En effet, de ce qu'un orage …se fait point sentir dans une localité, il n'en existe pas …ins, et cela ne l'empêche pas de se révéler à nous, soit … le roulement du tonnerre au loin, soit uniquement par … éclairs qui s'échappent de son sein. Il était donc de …te nécessité, pour établir une statistique exacte, de se …rer à une observation suivie de jour et de nuit, afin de …nstater tous les orages qui se produisent sur notre horizon …sible. C'est ce que nous nous sommes efforcés de faire …tant que possible, vu notre personnel si restreint, qu'il …'est pas même suffisant pour les observations d'étoiles …lantes.

Pendant cette période de vingt-cinq ans, le nombre des …ours d'orage s'élève à 995, c'est-à-dire que pendant 995 jours il y a eu à Paris, ou dans des localités plus ou moins éloignées, un ou plusieurs orages, et même, en certains jours, un nombre assez considérable.

Dans nos *Recherches sur les météores,* en parlant des diverses transformations que subissent quelques orages, nous disions qu'il n'était pas obligatoire de se transporter en Éthiopie, ou dans d'autres lieux, pour voir à la fois un certain nombre d'orages en action, puisque, sur notre horizon, on en voit quelquefois plus de trente dont les produits météoriques se font remarquer en même temps. On voit donc que s'il s'agissait de fixer, non pas le nombre de jours, mais le nombre des orages que l'on peut constater dans une localité, on serait dans une grande erreur si l'on s'en tenait seulement aux orages indiqués par le bruit du tonnerre.

Aujourd'hui, des circulaires annoncent que, pour l'observation spéciale des orages, des stations météoriques doi-

vent être établies dans chaque canton et même, si on le peut, dans chaque village de l'Empire, et le nombre en est grand, afin de prévenir les localités voisines de l'approche de ces terribles météores. Pour faire comprendre l'inutilité d'une installation aussi coûteuse et faire mieux ressortir le peu de connaissance des transformations atmosphériques des organisateurs d'un pareil système météorologique, nous avons mis sous les yeux de l'Académie une carte représentant, non-seulement le périmètre météorologique de notre Observatoire du Luxembourg, mais encore des quatre stations auxiliaires qui seraient établies à Strasbourg, Grenoble, Agen et Brest.

Si l'on réfléchit alors que de Paris on voit un orage sur Douvres, Bruxelles, Moulins, Angers, etc., il est bien évident qu'une fois ces stations établies et desservies par des aides opérant suivant les principes de l'Observatoire du Luxembourg, la marche d'un orage et ses transformations, qu'il vienne du nord ou du sud, de l'ouest ou de l'est, sera suivie et examinée avec soin dans toutes ses phases, et chaque station connaîtra tout de suite, non-seulement les localités où l'orage sévit, mais de plus si ces localités sont soumises au fléau dévastateur de la grêle ou des trombes.

Pour donner une nouvelle preuve de l'impuissance des instruments météorologiques, nous nous bornerons à citer la conclusion d'un travrail très-intéressant fait par M. Grasset, capitaine de frégate, sur l'historique des traversées de nos bâtiments au Mexique pour l'aller et le retour.

« Les navires de l'État, dit l'auteur, ont éprouvé des tempêtes par des hausses considérables du baromètre, comme par des baisses. Il y a eu encore de fortes baisses sans tempêtes, ou bien encore les tempêtes sont survenues au moment même où le baromètre baissait vivement et tout à coup. Donc le baromètre n'avait pu servir en rien d'avertissement. En conséquence, ajoute M. le capitaine Grasset,

s
:é-

:e du
a est et
e de la
phériques
ires sur les
ans un très-

en haut, celle
:t le privilége de
a à leurs dernières
:un produit météo-
néalablement signalé
pour nous la connais-
ométrique, ainsi que la
e, de la valeur et de la
venir.
l'avance qui permettra à
aux localités comprises dans
e les renseignements qui leur
mettre à l'abri ou profiter des
loivent arriver de quatre à cinq
nt qui leur aura été donné.
par les détails dans lesquels nous
a convaincu que la météorologie,
de nature à donner satisfaction aux
rimés par la Marine et l'Agriculture.

QUATRIÈME MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (1);

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

CHALEURS LATENTES.

140. Ce travail est divisé en trois Parties.

Dans la première, je fais connaître les lois de première approximation que je compare avec les résultats dus à M. Regnault; elles sont fort simples et se vérifient aussi bien que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, sur lesquelles leurs démonstrations reposent. Les différences relatives entre les valeurs observées et les valeurs calculées vont même rarement jusqu'à 0,1, comme cela arrive pour la loi de Mariotte appliquée à l'acide carbonique sous de hautes pressions. Dans la deuxième Partie je procède à une seconde approximation, ce qui exige le remplacement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac par la loi des covolumes. Au moyen des chaleurs latentes à deux températures convenablement choisies, on détermine pour chaque substance le covolume et le coefficient de dilatation, après quoi on peut calculer les chaleurs latentes aux diverses températures et les comparer avec les nombres que donne M. Regnault. Les différences peuvent être attribuées aux erreurs d'expériences ou à des altérations chimiques, et, pour compléter les vérifications souhaitables, il reste seulement à regretter que la science ne possède point de mesures *directes* des covolumes et des coefficients de dilatation par les forces élastiques à volume constant.

La troisième Partie renferme les réflexions générales et

---

le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, le deuxième Mémoire, t. III, p. 76; le troisième Mémoire,

des conséquences déduites des calculs contenus dans les deux premières.

PREMIÈRE PARTIE.

LOIS DE PREMIÈRE APPROXIMATION.

141. Les quantités relatives à l'état de saturation sont soumises (*Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1864) aux relations (106) et (121). En différentiant cette dernière, on trouve l'équation

$$(240) \qquad \frac{h'}{h} = \frac{\mathrm{BM}\alpha}{(1+\alpha t)^2} - \frac{\mathrm{A}\alpha}{1+\alpha t},$$

qu'on peut mettre sous la forme

$$(241) \qquad \frac{h'}{h} = \frac{(\mathrm{BM}-\mathrm{A})\alpha}{(1+\alpha t)^2}\left[1 - \frac{\mathrm{A}\alpha}{\mathrm{BM}-\mathrm{A}}t\right],$$

et, si l'on se reporte aux valeurs de A et B obtenues dans l'étude des tensions maximum contenues dans le même cahier des *Annales de Chimie et de Physique*, on voit que la quantité $\frac{\mathrm{A}\alpha}{\mathrm{BM}-\mathrm{A}}$ est très-petite. Sa valeur moyenne 0,000756 ne diffère pas beaucoup des valeurs extrêmes qui correspondent au sulfure de carbone et à l'acide sulfureux; et, en l'employant pour toutes les substances, on ne peut manquer d'obtenir une exactitude suffisante pour une *première approximation*. Alors l'équation (241) devient

$$(242) \qquad \frac{p'}{p} = (\mathrm{BM}-\mathrm{A})\frac{\alpha(1-0{,}000756t)}{(1+\alpha t)^2},$$

et la loi des tensions maximum peut être énoncée ainsi :

Le rapport de la dérivée de la tension maximum à la tension elle-même égale un nombre constant multiplié par une fonction de la température qui est la même pour tous les corps. Le coefficient constant n'est autre chose que le rapport dont il s'agit pour la température o degré.

En intégrant on retombe sur la forme (121)

$$(243)\quad \log \frac{h}{h_0} = \frac{h'_0}{h_0}\left[\frac{\alpha + 0{,}00756}{\alpha^2 M}\,\frac{\alpha t}{1+\alpha t} - \frac{0{,}00756}{\alpha^2}\log(1+\alpha t)\right];$$

on voit que *le logarithme du quotient de la force élastique à une température quelconque par la force élastique à 0 degré, se déduit du quotient de la dérivée de la tension maximum à 0 degré par cette tension elle-même, en multipliant par une fonction de la température qui est indépendante de la nature du corps.*

Si on applique (242) à une autre substance prise à la même température, en accentuant pour éviter la confusion et qu'on divise, on trouve une relation

$$(244)\quad \frac{h'}{h} : \frac{h'_1}{h_1} = \frac{BM - A}{B_1 M - A_1},$$

qui équivaut à la loi suivante :

Pour deux substances prises à la même température, le quotient obtenu en divisant le rapport des tensions maximum par le rapport de leurs dérivées est indépendant de cette température.

C'est la loi de Regnault sous une autre forme commode pour démontrer la loi des chaleurs latentes que je vais déduire de l'équation (106). Multiplions-la par h, négligeons x en présence de v, appliquons successivement à deux substances prises à la même température et divisons : il vient, en faisant usage de (244) et en remarquant que, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, le quotient $\frac{pv}{p_1 v_1}$ est indépendant de la température et égal au rapport inverse [illegible] oriques,

$$\frac{BM - A}{D} : \frac{B_1 M - A_1}{D_1}.$$

Ainsi, *le rapport des chaleurs latentes de deux corps pris à la même température est indépendant de cette température*, ou, ce qui équivaut, *les chaleurs latentes se déduisent, pour chaque liquide, de sa chaleur latente à* o *degré en la multipliant par une fonction* T *de la température qui est la même pour tous les corps.*

142. Comparons d'abord le sulfure de carbone et le chlorure de carbone C^2Cl^6. M. Regnault, pour le premier de ces liquides, donne l'expression de la chaleur totale de vaporisation,

$$X = 90,00 + 0,14601\,t - 0,0004123\,t^2,$$

et celle de la quantité de chaleur qui est abandonnée pendant le passage de t^0 à 0^0 à l'état liquide,

$$Q = 0,23523\,t + 0,0000815\,t^2.$$

Une soustraction fournit, pour la chaleur latente, la formule

$$(246)\qquad L = 90,00 - 0,08922\,t - 0,0004938\,t^2,$$

au moyen de laquelle il est facile de dresser, par la méthode des différences, le tableau des valeurs numériques de 10 degrés en 10 degrés.

On peut aussi mettre l'équation précédente sous la forme

$$(247)\quad L = 90\,[1 - 0,00099133\,t - 0,0000053756\,t^2],$$

qui répond au second énoncé.

Pour le chlorure de carbone, on a

$$(248)\qquad L_1 = 52,00 - 0,05172\,t - 0,000263\,t^2,$$

ou bien

$$(249)\quad L_1 = 59\,[1 - 0,00099462\,t - 0,0000050577\,t^2].$$

Ainsi que l'exige la loi, les parenthèses contenues dans les équations (247) et (249) sont sensiblement identiques avec leur moyenne T.

J'ai rassemblé dans le tableau suivant les résultats relatifs

au sulfure et au chlorure de carbone avec les valeurs générales de T et log T. Cette fonction est la même que celle qu'on voit au numérateur dans l'équation (242); ici son expression est plus approchée; la comparaison donne

$$(250) \qquad T = \frac{L}{L_0} = \frac{p_0}{p'_0} \cdot \frac{p'}{p} (1 + \alpha t)^2$$
$$= 1 - 0,00099298t - 0,00000521665t^2.$$

t	T	log T	L	L_0 T ou L calculé.	L_1	L_1 calculé.	$\frac{L}{L_1}$
0°	1,00000	0	90,00	89,75	52,00	52,12	1,73
10	0,98955	$\bar{1}$,99544	89,06	88,81	51,46	51,57	1,73
20	0,97805	$\bar{1}$,99036	88,02	87,78	50,86	50,98	1,73
30	0,96551	$\bar{1}$,98476	86,88	86,65	50,21	50,32	1,73
40	0,95193	$\bar{1}$,97860	85,64	85,43	49,51	49,61	1,73
50	0,93730	$\bar{1}$,97188	84,31	84,12	48,76	48,85	1,73
60	0,92163	$\bar{1}$,96455	82,87	82,71	47,95	48,03	1,73
70	0,90491	$\bar{1}$,95661	81,34	81,21	47,09	47,16	1,73
80	0,88715	$\bar{1}$,94800	79,70	79,62	46,18	46,24	1,73
90	0,86835	$\bar{1}$,93869	77,97	77,93	45,21	45,26	1,72
100	0,84853	$\bar{1}$,92867	76,14	76,15	44,20	44,22	1,72
110	0,82764	$\bar{1}$,91784	74,21	74,28	43,13	43,14	1,72
120	0,80570	$\bar{1}$,90617	72,19	72,31	42,01	41,99	1,72
130	0,78272	$\bar{1}$,89360	70,06	70,25	40,83	40,79	1,72
140	0,75870	$\bar{1}$,88007	67,84	68,09	39,60	39,54	1,71
150	0,73363	$\bar{1}$,86548			38,32	38,24	
160	0,70752	$\bar{1}$,84974			36,99	36,88	

On voit par ce tableau que la loi se vérifie très-bien pour ces deux substances. La valeur moyenne de $\frac{L}{L_1}$ s'écarte peu des valeurs extrêmes et de celle 1,71 du second membre de l'équation (244); on pourrait même faire coïncider ce dernier nombre avec elle en faisant subir à A, B, A_1, B_1 des modifications légères et convenablement choisies pour

que la formule (121) ne cesse pas de représenter les forces élastiques avec l'approximation désirable.

143. M. Regnault n'a publié jusqu'à présent les données nécessaires au calcul de l'expression générale des chaleurs latentes, que pour quatre autres substances; on a

Pour l'eau :

$$607 - 0,708t;$$

Pour l'éther sulfurique :

$$94,00 - 0,07900t - 0,00085143t^2;$$

Pour le chloroforme :

$$67,00 - 0,09485t - 0,0000507216t^2;$$

Pour l'acétone :

$$140,5 - 0,13999t - 0,000912t^2.$$

La formule simplifiée, relative à l'eau, a été déduite par M. Clausius des données de M. Regnault.

Pour l'alcool, ce dernier savant donne

$$Q = 0,547541t - 0,001121837t^2 + 0,0000022060t^3;$$

je me suis servi de cette expression pour former le tableau des valeurs numériques de Q que j'ai retranchées de celles obtenues par expériences pour X. J'ai pris le chlorure de carbone pour point de comparaison général, et j'ai inscrit dans le tableau suivant les quotients qui, d'après la loi, doivent être indépendants de la température. Ils diminuent quand la densité théorique augmente, et fournissent une courbe sans sinuosités quand on les prend pour ordonnées en même temps que les densités pour abscisses.

t	CHLOROFORME.	ÉTHER sulfurique.	ACÉTONE.	EAU.	ALCOOL.
0°	1,32	1,81	2,70	11,7	4,55
10	1,32	1,81	2,70	11,7	4,64
20	1,32	1,81	2,70	11,7	4,73
30	1,32	1,81	2,70	11,7	4,79
40	1,32	1,81	2,70	11,7	4,81
50	1,32	1,80	2,69	11,7	4,79
60	1,32	1,80	2,69	11,8	4,75
70	1,32	1,79	2,68	11,8	4,68
80	1,32	1,78	2,67	11,9	4,61
90	1,32	1,77	2,67	12,0	4,56
100	1,32	1,76	2,66	12,1	4,50
110	1,32	1,74	2,64	12,3	4,47
120	1,32	1,72	2,63	12,4	4,45
130	1,32		2,62	12,6	4,43
140	1,32		2,60	12,8	4,44
150	1,32			13,1	4,45
160	1,32			13,3	

DEUXIÈME PARTIE.

SECONDE APPROXIMATION.

144. Abandonnons maintenant les lois de première approximation, et dans (106) remplaçons v par sa valeur tirée de la formule qui exprime la loi des covolumes (*Annales de Chimie et de Physique,* avril 1865, p. 429); il vient

$$(251)\qquad L = \frac{11,157\,P}{E\alpha D_1}\cdot\frac{h'(1+\alpha t)}{h}\left[1+\alpha_1 t - \frac{D_1(x+c_0 v_0)}{11,157}h\right],$$

ou, en posant, pour abréger,

$$\frac{11,157\,P}{E\alpha D_1} = F,\qquad \frac{D_1(x+c_0v_0)}{11,157} = a,$$

$$(252)\qquad L = \frac{F(1+\alpha t)h'}{h}(1+\alpha_1 t - ah).$$

Cette équation, si l'on connaissait par des mesures directes α_1 et $c_0 v_0$, fournirait les chaleurs latentes aux diverses

températures sans qu'on soit obligé d'en mesurer une seule, et les nombres obtenus expérimentalement par M. Regnault serviraient aux vérifications; elle exprime les lois que suivent les chaleurs latentes d'un même liquide, mais ces lois sont trop compliquées pour qu'il soit utile de les énoncer en langage ordinaire.

Ce n'est que pour l'eau qu'on connaît le coefficient de dilatation $\alpha_1 = 0,00367$, et l'approximation n'est pas même bien certaine. Pour trouver les valeurs de α_1 et a actuellement inconnues quand il s'agit des autres vapeurs et procéder aux vérifications, il est commode de mettre l'équation (252) sous la forme

$$(253) \qquad \frac{Lh}{F(1+\alpha t)h'} = z = 1 + \alpha_1 t - ah;$$

la quantité z ou $\frac{Lh}{F(1+\alpha t)h'}$ peut être calculée pour chaque température, au moyen des résultats obtenus par M. Regnault.

145. *Points correspondants.* — La détermination de α_1 et a exige l'emploi de deux valeurs z_1 et z_2 de z correspondant à deux températures différentes t_1 et t_2 *convenablement choisies*. Lorsque t_1 et t_2 sont tels qu'on a

$$(254) \qquad \frac{h_1}{t_1} = \frac{h_2}{t_2},$$

comme il arrive pour le sulfure de carbone aux températures 10°,5 et 63°,2 qui donnent $\frac{h_2}{h_1} = \frac{t_2}{t_1} = 6$, les deux équations obtenues en particularisant (253) sont rentrantes et ne peuvent servir au calcul des deux inconnues qui seraient *mal déterminées* si l'on prenait seulement des températures voisines de celles qui jouissent de cette propriété. t et h étant les abscisses et les ordonnées d'une courbe, les *points correspondants* dont il est question se trouvent sur une droite passant par l'origine, et la condition de leur

existence est qu'on puisse mener par ce point une tangente à la courbe qui ne la touche pas en un point d'inflexion. La rotation de la droite autour de l'origine dans le sens convenable donne ensuite des points correspondants qui, se confondant d'abord, s'écartent de plus en plus l'un de l'autre. D'ailleurs, les coordonnées du point de contact satisfont évidemment à la relation

$$(255) \qquad h' = \frac{h}{t},$$

qui devient, par la substitution de la valeur (240) de $\frac{h'}{h}$,

$$(256) \qquad \frac{1}{\alpha t} = \frac{BM}{(1+\alpha t)^2} - \frac{A}{1+\alpha t}.$$

Si, pour simplifier, on pose $y = 1 + \alpha t$, l'équation à résoudre est

$$(257) \qquad (1+A)y^2 - (BM + A)y + BM = 0$$

et, pour que ses racines soient réelles, il faut qu'on ait

$$(258) \qquad (BM - A)^2 > 4BM.$$

Cette inégalité est grandement satisfaite pour toutes les substances que j'ai étudiées. Pour le chlorure de carbone en particulier, l'abscisse du point de contact est 22°,045, et les points correspondants sont toujours situés l'un plus près de l'origine et l'autre plus loin. Pour cette substance, la seconde racine de l'équation (257) fournit une valeur de t qui sort des limites entre lesquelles l'application des formules est légitime.

146. Les équations rentrantes doivent être *complétement* identiques, et par conséquent, si l'on pose

$$(259) \qquad k = \frac{h_2}{h_1} = \frac{t_2}{t_1} \quad \text{ou} \quad k - 1 = \frac{h_2 - h_1}{h_1} = \frac{t_2 - t_1}{t_1},$$

on doit avoir

$$(260) \qquad z_1 - \frac{z_2 - z_1}{k - 1} = 1.$$

Il est facile de rendre cette formule applicable à deux

points *quelconques*, en transportant l'origine au point où l'axe des abscisses est coupé par la droite qui les joint. En désignant, pour abréger, sa distance à l'origine par

(261) $$\delta = \frac{kt_1 - t_2}{k-1},$$

on trouve

(262) $$z_1 - \frac{z_2 - z_1}{k-1} = 1 + \alpha_1 \delta.$$

Cette relation, qu'on obtient aussi par l'élimination de a entre les équations que donne l'application successive de (253) aux températures t_1 et t_2, reproduit (260), comme cela doit être, quand on y fait $\delta = 0$. Elle donne le coefficient de dilatation au moyen de deux chaleurs latentes. En faisant dans (253) $t = \delta$ et retranchant, on obtient une autre relation

(263) $$z_1 - z_\delta - \frac{z_2 - z_1}{k-1} = ah_\delta,$$

qui fournit la valeur de a en fonction de deux différences. Dans les cas particuliers où h_δ est assez faible pour qu'il y ait lieu à négliger le second membre, le rapport de ces différences doit égaler $k - 1$. Cette vérification réussit sur le sulfure de carbone pour $\delta = 0$, $t_1 = 10^\circ,5$ et $t_2 = 63^\circ,2$; mais elle est beaucoup plus parfaite quand on tient compte du petit terme ah_0.

147. On peut encore appliquer de suite l'équation (253) à trois températures t_1, t_2, t_3 et éliminer α_1 et a, ce qui donne une relation générale entre les z qui permet de procéder de suite à la vérification de la théorie par sa comparaison avec les données de l'expérience. On trouve

(264) $$z_1 + \lambda z_2 + \mu z_3 = 1 + \lambda + \mu,$$

en posant, pour abréger,

(265) $$\lambda = \frac{t_3 h_1 - t_1 h_3}{t_2 h_3 - t_3 h_2},$$

(266) $$\mu = \frac{t_1 h_2 - t_2 h_1}{t_2 h_3 - t_3 h_2}.$$

148. *Application à l'eau.* — En introduisant dans l'équation (264) les données relatives aux températures $t_2 = 100$, $t_3 = 195$, pour lesquelles M. Regnault déclare les chaleurs latentes très-dignes de confiance, et faisant en outre $t_1 = 80$, on obtient d'abord z_1 et ensuite, au moyen de la valeur de F qui sera donnée dans le paragraphe suivant, la chaleur latente à 80 degrés. Ce dernier nombre diffère de celui que l'expérience a fourni, seulement de $\frac{1}{250}$. La formule (264) exprime donc bien la loi des chaleurs latentes aux diverses températures; la concordance, à la vérité, est quelquefois un peu moins approchée, mais les différences relatives dans chaque cas ne dépassent point les erreurs d'observation possibles.

149. Pour déterminer α_1, on peut employer les mêmes données et faire dans (262) $t_1 = 100$, $t_2 = 195$; le résultat obtenu dépend évidemment du nombre employé pour F. Si on prend $\log F = \bar{4},1880108$ correspondant à la valeur de première approximation $E = 437,17$, on obtient $\alpha_1 = 0,00379$, ce qui montre la nécessité d'une correction dont on trouve une valeur provisoire en se servant au contraire de $\alpha_1 = 0,00367$. Alors (262) donne pour $\log F$ la valeur $\bar{4},1841804$ employée dans le paragraphe précédent et, si l'on était certain de l'exactitude des autres facteurs, il en résulterait

$$E = 433,5.$$

Lorsqu'on connaîtra le coefficient α_1 par de bonnes expériences directes, il sera facile d'en déduire la valeur définitive de E qui croît d'une unité pour une variation de α_1 égale à 32 millionièmes.

La valeur de F étant ainsi fixée, l'équation (253), appliquée à deux températures fort éloignées de donner des points correspondants, fournit pour chaque corps les valeurs de α_1 et a, après quoi on calcule sans peine les valeurs du second nombre de 10 degrés en 10 degrés pour les mettre

...si que les chaleurs latentes calcu-
...comparer avec les nombres obtenus
...i le tableau des résultats relatifs à
...aquelle on a

$$\ldots = \log a' = \bar{5},2019521$$

...ur α_1 et F les nombres indiqués pré-

	$\log \frac{h'}{h}$	$\log \frac{h'}{h}$	$\frac{E\alpha}{P}\frac{h}{h'}\frac{L}{1+\alpha t}$	$\frac{E\alpha}{P}\frac{h}{h'}\frac{L}{1+\alpha t}$	L	L
	4	5	6	7	8	9
	$\bar{2}$,86680	$\bar{2}$,86097	1,25953	1,27655	596,9	589,0
	$\bar{2}$,82248	$\bar{2}$,82623	1,33027	1,31884	579,1	584,1
	$\bar{2}$,79088	$\bar{2}$,79253	1,36618	1,36100	577,1	579,3
	$\bar{2}$,75919	$\bar{2}$,75981	1,40479	1,40279	573,6	574,4
	$\bar{2}$,72806	$\bar{2}$,72799	1,44370	1,44396	569,5	569,4
	$\bar{2}$,69726	$\bar{2}$,69701	1,48362	1,48447	564,7	564,4
	$\bar{2}$,66703	$\bar{2}$,66683	1,52439	1,52509	559,5	559,2
	$\bar{2}$,63739	$\bar{2}$,63739	1,56472	1,56474	553,9	553,9
	$\bar{2}$,60856	$\bar{2}$,60865	1,60457	1,60423	548,4	548,5
	$\bar{2}$,58070	$\bar{2}$,58056	1,64244	1,64298	543,0	542,8
	$\bar{2}$,55284	$\bar{2}$,55310	1,68257	1,68157	536,5	536,8
	$\bar{2}$,52799		1,71232		532,7	
	$\bar{2}$,50178		1,74894		526,2	
	$\bar{2}$,47705		1,78087		520,3	
	$\bar{2}$,45267		1,81282		513,8	
	$\bar{2}$,42901		1,84235		506,9	
	$\bar{2}$,40597		1,87110		499,5	
	$\bar{2}$,38343		1,89752		491,5	
	$\bar{2}$,36137		1,92355		482,7	
	$\bar{2}$,33980		1,94741		473,2	
	$\bar{2}$,32916		1,95941		468,0	
	$\bar{2}$,31864		1,97057		462,6	
7	$\bar{2}$,29784		1,99187		451,1	

Dans ce tableau, la 2ᵉ colonne contient les chaleurs latentes données par M. Regnault dans le tome I de la relation de ses expériences, à la page 748;

La 4ᵉ colonne, les valeurs de $\log \frac{h'}{h}$ tirées de son tableau, page 624; la 6ᵉ colonne contient les valeurs de $\frac{11,15727}{9}$, qui se déduisent des nombres pris dans la 2ᵉ et dans la 4ᵉ;

La 8ᵉ colonne renferme la chaleur latente calculée au moyen des nombres contenus dans la 3ᵉ et la 4ᵉ colonne portés dans l'équation (252);

Les colonnes 5ᵉ, 7ᵉ et 9ᵉ présentent des résultats analogues obtenus en se servant, au lieu du tableau de M. Regnault pour les forces élastiques, de la relation

$$\log p = 7,8 \frac{\alpha t}{1 + \alpha t} - 4,58 \log(1 + \alpha t)$$

contenue dans la deuxième Partie de mon second Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur (*Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1864).

Les différences relatives entre les nombres observés et calculés ne dépassent point $\frac{1}{80}$ entre 50 et 210 degrés; on peut les attribuer aux erreurs d'expériences commises tant dans la mesure des chaleurs latentes que dans celle des tensions maximum.

Dans le voisinage de la température 0 degré, elles sont beaucoup plus fortes. Elles ne peuvent provenir de ce que la loi des covolumes a été appliquée à un intervalle trop grand, bon à partager en deux parties allant, par exemple, l'une de 50 à 210 degrés, et l'autre de 0 à 50 degrés avec des valeurs moindres pour α_1 et a; car, dans cette partie de l'échelle, les valeurs de t et de h sont trop faibles pour [illegible] différences dues à ces diminutions de α_1 et a aient [illegible]portance. Je crois qu'elles viennent principale-

ment des erreurs sur $\frac{h'}{h}$, quantité imparfaitement connue aux basses températures : à o degré, les nombres de M. Regnault donnent une chaleur latente calculée plus grande que celle à laquelle on est conduit par les nombres tirés de ma formule; à 10 degrés, le contraire arrive, et les différences sont grandes; on ne peut donc pas beaucoup compter sur ces déterminations.

J'ai supprimé les résultats relatifs aux températures 220 et 230 degrés qui correspondent aux extrémités des courbes, parce que cette circonstance s'oppose à ce qu'on obtienne une exactitude aussi grande : à 230 degrés, la différence relative entre les chaleurs latentes observée et calculée s'élève à $\frac{1}{26}$. D'ailleurs, il n'est pas impossible que les valeurs moyennes de α_1 et de a' entre 100 et 195 degrés ne soient point assez approchées quand on les applique à la température 230 degrés et à la pression $27^{atm},5$. Ces remarques faites pour l'eau me dispenseront d'en faire d'analogues pour d'autres substances.

150. *Chloroforme.* — La quantité $\frac{E\alpha}{P}\frac{h}{h'}\frac{L}{1+\alpha t}$ devient, quand on y introduit la valeur (240) de $\frac{h'}{h}$,

$$\frac{E}{P}L:\left(\frac{BM}{1+\alpha t}-A\right), \tag{267}$$

et, pour le chloroforme, j'ai trouvé (*Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1864)

$$\log BM = 1,2588085, \quad A = 3,74767.$$

L'application aux températures 60 degrés et 120 degrés, qui sont très-loin d'être correspondantes, donne

$$\alpha_1 = 0,00393048, \quad \log a' = \bar{6},6856723, \tag{268}$$

et conduit aux résultats contenus dans le tableau suivant :

t	L	$\frac{11,157}{59}(1+\alpha_1 t)-a'l.$	$\frac{E}{P}L:\left(\frac{BM}{1+\alpha t}-A\right)$	L calculé.	DIFFÉRENCES.
20°	65,08	0,20319	0,20729	63,79	+ 1,29
30	64,11	0,21020	0,21319	63,21	+ 0,90
40	63,12	0,21705	0,21893	62,58	+ 0,54
50	62,13	0,22368	0,22457	61,88	+ 0,25
60	61,13	0,23004	0,23004	61,13	+ 0,00
70	60,11	0,23608	0,23535	60,30	— 0,19
80	59,09	0,24174	0,24051	59,39	— 0,30
90	58,05	0,24696	0,24548	58,40	— 0,35
100	57,01	0,25166	0,25028	57,32	— 0,31
110	55,95	0,25578	0,25485	56,15	— 0,20
120	54,89	0,25926	0,25926	54,89	— 0,00
130	53,81	0,26204	0,26344	53,53	+ 0,28
140	52,73	9,26407	0,26741	52,07	+ 0,66

151. *Sulfure de carbone.* — Les calculs ont été faits de la même manière avec

$$\log BM = 1,1563463, \quad A = 1,83534.$$

L'application aux températures 60 degrés et 120 degrés donne

$$(269) \qquad \alpha_1 = 0,004017367, \quad \log a' = \bar{5},0883499,$$

et conduit aux résultats contenus dans le tableau suivant :

t	L	$\frac{11,157}{38}(1+\alpha_1 t)-a'h$	$\frac{E}{P}L:\left(\frac{BM}{1+\alpha t}-A\right)$	L calculé.	DIFFÉRENCES.
0°	90,00	0,29204	0,30200	87,03	+ 2,97
10	89,06	0,30297	0,31140	86,65	+ 2,41
20	88,02	0,31355	0,32031	86,16	+ 1,86
30	86,88	0,32477	0,32867	85,85	+ 1,03
40	85,64	0,33323	0,33646	84,82	+ 0,82
50	84,31	0,34184	0,34363	83,87	+ 0,44
60	82,87	0,35011	0,35011	82,87	+ 0,00
70	81,34	0,35716	0,35589	81,63	− 0,29
80	79,70	0,36307	0,36085	80,19	− 0,49
90	77,97	0,36757	0,36502	78,54	− 0,57
100	76,14	5,37081	0,36830	76,66	− 0,52
110	74,21	0,37233	0,37065	74,55	− 0,34
120	72,19	0,37205	0,37205	72,19	0,00
130	70,06	0,36984	0,37236	69,59	+ 0,47

152. *Éther sulfurique.* — Pour cette substance j'ai fait usage des valeurs de h et de h' tirées du tableau que donne M. Regnault à la page 393.

L'application aux températures 60 degrés et 120 degrés donne

(270) $\alpha_1 = 0,004484814$, $\log a' = \bar{5},0681005$,

et conduit aux résultats contenus dans le tableau suivant :

t	L	$\frac{11,157}{37}(1+\alpha_1 t)-a'h$	$\frac{E\alpha}{P}\cdot\frac{h}{h'}\cdot\frac{L}{1+\alpha t}$	L calculé.	DIFFÉRENCES.
0°	94,00	0,29939	0,31225	90,13	+ 3,87
10	93,12	0,31169	0,32230	90,05	+ 3,07
20	92,08	0,32347	0,33127	89,91	+ 2,17
30	90,86	0,33460	0,34101	89,15	+ 1,71
40	89,48	0,34491	0,34913	88,40	+ 1,08
50	87,92	0,35422	0,35633	87,40	+ 0,52
60	86,19	0,36353	0,36251	86,15	+ 0,04
70	84,30	0,36904	0,36760	84,63	− 0,33
80	82,23	0,37413	0,37151	82,81	− 0,58
90	79,99	0,37737	0,37414	80,68	− 0,69
100	77,59	0,37853	0,37540	78,24	− 0,75
110	75,01	0,37727	0,37521	75,42	− 0,41
120	72,26	0,37316	0,37354	72,19	+ 0,07

153. *Chlorure de carbone.* — Pour cette substance on a

$$\log BM = 1,2643104, \quad A = 3,563433.$$

L'application aux températures 60 degrés et 120 degrés donne

(271) $\alpha_1 = 0,003870835, \quad \log a' = \bar{6},9474711,$

et conduit aux résultats contenus dans le tableau suivant :

t	L	$\frac{11,157}{77}(1+\alpha_1 t)-a'h$	$\frac{E}{P}L:\left(\frac{BM}{1+\alpha t}-A\right)$	L calculé.	DIFFÉRENCES.
0°	52,00	0,14462	0,14720	51,08	+ 0,92
10	51,46	0,15002	0,15187	50,83	+ 0,63
20	50,86	0,15532	0,15722	50,25	+ 0,61
30	50,21	0,16048	0,16193	49,76	+ 0,45
40	49,51	0,16544	0,16641	49,22	+ 0,29
50	48,76	0,17017	0,17065	48,62	+ 0,14
60	47,95	0,17460	0,17460	47,95	0,00
70	47,09	0,17867	0,17824	47,20	— 0,11
80	46,18	0,18231	0,18156	46,37	— 0,19
90	45,21	0,18545	0,18450	45,44	— 0,23
100	44,20	0,18800	0,18711	44,41	— 0,21
110	43,13	0,18989	0,18928	43,37	— 0,24
120	42,01	0,19101	0,19101	42,01	— 0,00
130	40,83	0,19127	0,19223	40,63	+ 0,20
140	39,60	0,19057	0,19296	39,11	+ 0,49
150	38,32	0,18879	0,18707	38,67	— 0,35

TROISIÈME PARTIE.

RÉFLEXIONS GÉNÉRALES.

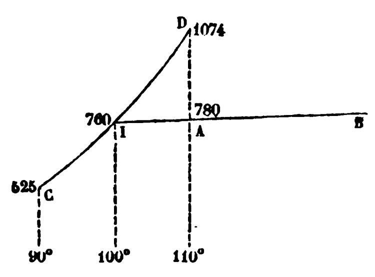
154. L'équation (106), dont j'ai déduit les lois qui régissent les chaleurs latentes, repose sur une hypothèse que j'ai indiquée depuis longtemps comme nécessaire à sa démonstration, et que je crois très-admissible pour les vaporisations, tandis qu'elle n'est pas toujours suffisamment approchée lorsqu'on considère les passages de l'état solide à l'état liquide. On suppose, dans le raisonnement, que le changement d'état est dû à des variations infiniment petites de température ou de pression, et, par suite, on ne doit s'attendre à voir réussir *complétement* les vérifications expérimentales qu'autant que le phénomène est produit par une variation *négligeable* de ces quantités. M. Clausius conteste ce point, mais l'hypothèse, *exprimée ou non,* est toujours au fond du calcul, puisque après avoir nommé

x et v les volumes *avant* et *après*, et L la chaleur fournie *pendant* la durée du phénomène, on suppose ces trois quantités relatives à une température *t unique*. En toute rigueur, un changement d'état exige, sous pression constante, par exemple, une élévation de température qui n'est pas infiniment petite dans le sens véritable de ce mot, et le phénomène se produit avec une rapidité ordinairement très-grande, mais cependant d'une *manière continue*. Le commencement et la fin ne peuvent même être précisés *mathématiquement;* ils ne peuvent donc être définis avec une approximation satisfaisante quand il s'agit de la fusion de certains solides. Toutefois, pour la gazéifaction, j'ai toujours admis que l'hypothèse se réalise suffisamment pour qu'il y ait lieu à appliquer la formule dont j'ai déduit il y a longtemps déjà plusieurs lois relatives aux vapeurs saturées (*Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1864). Dans les applications, on fait usage des chaleurs latentes obtenues par les expérimentateurs en employant dans leurs calculs *jusqu'à la saturation* les capacités à l'état liquide, et à l'état gazeux *loin de la saturation;* la valeur adoptée pour L et par suite pour le second nombre de l'équation (106) est donc relative à une substance *idéale* qui se comporterait de part et d'autre du changement d'état comme la substance *réelle* loin de la saturation, et n'en différerait qu'en ce que ce changement d'état serait produit par une variation *infiniment petite* de température ou de pression. Pour être *conséquent* et pour donner aux quantités x et v un sens *précis* rentrant dans l'hypothèse qui alors se vérifie *par définition*, il faut bien fixer encore ces deux volumes au moyen de la même substance idéale et les déterminer par des procédés déduits de cette manière de les envisager. Il n'en demeure pas moins *nécessaire*, pour qu'on ait le droit de regarder la formule comme fort approchée, que la substance réelle change d'état par une variation *très-faible* de température ou de pression; car le

second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur n'est établi que pour les substances réelles, et l'emploi de la substance idéale amène entre autres changements la concentration, à une température unique, de la chaleur latente contenue dans un intervalle très-petit mais non nul. On a essayé, dans l'étude de la fusion de certains solides, de déterminer les chaleurs spécifiques quand les modifications qui constituent le changement d'état sont commencées, afin d'obtenir la chaleur latente avec une approximation bien plus grande. Puisque le phénomène est continu, un succès *complet* dans ce genre de correction, *s'il était possible*, amènerait la coïncidence exacte de ce qu'on *prendrait* pour le commencement et la fin du phénomène; la chaleur latente deviendrait nulle ainsi que la différence $v - x$, et l'équation se réduirait à $0 = 0$. La théorie ne s'oppose point sans doute à ce qu'on fixe autrement que par la considération de la substance idéale indiquée plus haut le commencement et la fin du changement d'état; mais, pour que l'application effective de la formule soit légitime, il faut que le moyen employé soit *précis*, qu'il détermine un intervalle de température *négligeable* et n'exige que des mesures *possibles*. En respectant ces conditions, on pourrait même appliquer l'équation (106) à une *partie* du phénomène; mais elles sont très-difficiles à concilier, et cette vue, purement théorique, ne sera peut-être jamais utilisée.

155. Dans l'état actuel de la science, ainsi que je l'ai dit déjà, le second membre de (106) est connu par rapport à la substance idéale, et il est naturel de le comparer avec le premier membre évalué au même point de vue. Le volume x du liquide est très-petit en comparaison du volume v de la vapeur, dont la mesure est la seule difficulté qui se présente ici; toutefois, en écartant la nécessité de faire les expériences à saturation, on les rend plus abordables. Voici une marche qui me semble pouvoir être adoptée :

On vaporiserait un poids connu de liquide dans un espace connu et limité avec précision, puis, à diverses reprises, on ferait varier la température en changeant la pression de manière à maintenir constant le volume et sans trop approcher de la saturation. Après avoir opéré toutes les corrections, y compris celle qui est relative à l'action condensante des surfaces, laquelle serait moins difficile à cause de l'éloignement de la saturation, on tracerait une ligne AB ayant pour abscisses les températures et pour ordonnées les tensions en millimètres de mercure, par exemple :



Il suffirait de construire ensuite la ligne CD des tensions maximum de M. Regnault pour obtenir, en prolongeant AB, une intersection qui donnerait la température et la tension maximum correspondant au volume relatif pour lequel se ferait la série d'observations. D'autres séries fourniraient, en augmentant ou diminuant le poids du liquide, les valeurs de v pour d'autres températures, et on dresserait un tableau exact des volumes à saturation et par suite des différences $v - x$ nécessaires à connaître pour opérer les vérifications qui pourraient consister en un grand nombre de déterminations de l'équivalent mécanique de la chaleur coïncidant ensemble aux erreurs d'expériences près.

Si la ligne AB ne s'écartait pas sensiblement d'une droite, on en conclurait que, dans les circonstances considérées, l'attraction au contact est sensiblement indépendante de la

température, puisque j'ai prouvé que telle est la condition *nécessaire et suffisante* pour caractériser les corps qui jouissent de cette propriété; on serait mis en possession d'une donnée précieuse sur la nature intime des substances soumises à cette étude. Dans ce cas, on obtiendrait d'ailleurs avec facilité l'attraction au contact en retranchant du coefficient angulaire de la droite AB le produit de l'abscisse à l'origine par le coefficient de dilatation limite α, ou bien, ce qui équivaut, en calculant, pour deux températures suffisamment distantes, la quantité

(272) $$\frac{\mathrm{P}[p_2(1+\alpha t_1)-p_1(1+\alpha t_2)]}{\alpha(t_2-t_1)}.$$

Les mêmes expériences fourniraient la valeur du coefficient de dilatation à volume constant dont la connaissance eût été si utile pour donner plus de précision aux calculs contenus dans la seconde Partie de ce Mémoire, on l'obtiendrait au moyen des mêmes données et de la relation

(273) $$\alpha_1 = \frac{p_2-p_1}{p_1 t_2 - p_2 t_1}.$$

On calculerait ensuite sans difficulté le covolume.

156. Beaucoup de physiciens admettent que les vapeurs, à plusieurs degrés de distance de la saturation, s'écartent *rapidement* des lois de Mariotte et de Gay-Lussac; je ne partage point cette opinion.

Quelques observateurs l'ont adoptée à la suite d'expériences dans lesquelles la condensation par les surfaces altère profondément les résultats; les remarques faites depuis longtemps sur ce sujet par M. Regnault m'autorisent à écarter de la discussion comme peu dignes de confiance les nombres obtenus de la sorte au moyen de procédés souvent fort ingénieux d'ailleurs.

M. Clausius a cru donner la preuve de l'exactitude de l'opinion que je combats en discutant, dès l'année 1850,

les expériences de M. Regnault sur les chaleurs latentes de la vapeur d'eau à diverses températures et y appliquant l'équation (106) qui lui sert à calculer les volumes à saturation. Ses conclusions ne me paraissent point inattaquables, d'abord parce que la valeur de L dont il se sert dans le second membre est relative à la substance idéale définie dans le n° 154, mais *surtout* parce qu'il emploie les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, bonnes seulement pour une première approximation. Pour qu'on soit autorisé à admettre à plusieurs degrés de distance de la saturation une véritable dérogation aux lois de compressibilité et de dilatation des gaz, il faudrait, abandonnant ces lois, établir que la loi des covolumes est insuffisante pour expliquer les résultats obtenus par M. Regnault, et cela n'a point été fait.

157. Il résulte, au contraire, des calculs effectués dans la première Partie que l'extension des lois de Mariotte et de Gay-Lussac jusqu'à la saturation donne des résultats qui s'accordent avec ceux de M. Regnault dans les limites d'exactitude que ces lois comportent.

Les calculs que renferme le seconde Partie prouvent qu'en les remplaçant par la loi des covolumes, on arrive à des différences qu'on peut toujours attribuer aux erreurs d'observation, et, s'il reste quelque doute sur le point en litige, cela ne peut venir que du manque de bonnes mesures directes de α_1 et a'. Lorsque l'on comblera cette lacune, on ne trouvera peut-être pas pour ces paramètres les valeurs obtenues précédemment au moyen des chaleurs latentes; mais il ne faudra rien en conclure avant d'avoir refait les calculs au moyen des nouvelles données : la formule (252) est très-élastique; elle donne des résultats satisfaisants pour des valeurs assez différentes de α_1, pourvu que l'on fasse en même temps varier a' d'une manière convenable. Pour l'éther sulfurique, par exemple, en considérant les températures 40 et 100 degrés au lieu des tempé-

60 et 120 degrés qui ont été employées, on trouve ,00521 au lieu de $\alpha_1 = 0,00448$; mais en même log $a' = \bar{5},0681005$ est remplacé par $\bar{5},2251788$.

8. La quantité $p(v - x)$ peut être calculée au moyen loi des covolumes qui lui assigne pour valeur

$$\frac{11,15727}{D_1}(1 + \alpha_1 t) - a'h,$$

ien au moyen des chaleurs latentes, et alors elle égale

$$\frac{E\alpha}{P} \cdot \frac{h}{h'} \cdot \frac{L}{1 + \alpha t}.$$

deux expressions, dont les valeurs numériques sont en regard dans les tableaux, atteignent leur maximum pour des températures faciles à déterminer. Pour la remière on a

$$(274) \qquad a'h' = \frac{11,157}{D_1}\alpha_1,$$

et pour la seconde, en égalant aussi à zéro la dérivée, on trouve

$$(275) \qquad \frac{BM\alpha L}{(1 + \alpha t)^2 L'} + \frac{BM}{1 + \alpha t} - A = 0.$$

L'application de cette dernière équation au sulfure de carbone donne $t = 128$ degrés. La relation (274) fournit un résultat plus faible, mais la différence n'excède pas les erreurs possibles. Pour le chlorure de carbone et l'éther sulfurique, la concordance des maximums est plus approchée.

159. A la température zéro le paramètre α_1 disparaît; a' n'exerce, à cause de la faible valeur de h, qu'une légère influence sur les résultats, du moins pour les liquides que des données suffisantes m'ont permis d'étudier. Ce point de l'échelle paraît au premier abord devoir être choisi pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur; l'eau et le chlorure de carbone, au lieu de donner le nombre 433,5

trouvé dans le n° 149. [illegible] assignent alors une valeur moindre [illegible] le carbone et l'éther sulfurique [illegible] à peu près double. Mais un tel [illegible] accepté quand on réfléchit que les cha[illegible] point et les dérivées des forces élas[illegible] beaucoup moins d'*approximation* [illegible] plus élevées; par exemple, à [illegible] $\frac{h}{n}$ donnée par M. Re[illegible] remarquer, moindre [illegible] qu'à zéro le con[illegible] assez considé[illegible] E entraînerait [illegible] inadmissible [illegible] latentes à 100 [illegible] méritant

[illegible] Partie sur [illegible] de donner [illegible] qui ont le [illegible] anique [illegible] expri[illegible] ment dans [illegible] encore l'une [illegible] dans son Mé-

[illegible] *la chaleur dans* [illegible] *ment d'un corps est* [illegible] *absolue dans laquelle le*

[illegible] son savant auteur con[illegible] je suis d'abord demandé [illegible] l'arrangement dans des [illegible] pas vu moyen d'y par[illegible] ces changements d'arrange-

ment par les travaux internes qui les produisent; alors on peut préciser davantage l'énoncé et dire :

Lorsqu'un même travail interne est produit dans un corps à deux températures différentes t et t', la quantité totale de chaleur transformée en travail tant interne qu'externe est proportionnelle à la température augmentée de l'inverse du coefficient de dilatation limite.

L'équation exprimant qu'un même travail interne s'opère dans les deux cas est (n° 21)

$$\varphi'_x(xt)\,dx = \varphi'_x(x't')\,dx'.$$

D'ailleurs le travail total a pour valeur à t degrés

$$\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76} + \varphi'_x(xt)\,dx,$$

ou bien (37)

$$\frac{\mathrm{P}(1+\alpha t)}{0,76\alpha} f'_t(xt)\,dx,$$

et la loi énoncée équivaut à

$$f'_t(xt)\,dx = f'_t(x't')\,dx'.$$

Le rapport $\frac{dx'}{dx}$ est arbitraire et peut servir à vérifier la première équation; il est donc nécessaire et suffisant que la seconde ait lieu ou, ce qui équivaut, son quotient par la première

$$\frac{f'_t(xt)}{\varphi'_x(xt)} = \frac{f'_t(x't')}{\varphi'_x(x't')}.$$

Pour les corps dans lesquels le travail interne dépend du volume seul, t n'entre pas non plus (n° 26) dans $f'_t(xt)$; si l'on s'astreint à prendre le corps à t et t' sous le même volume, la loi est donc vraie. *Ce cas étant écarté*, il faut qu'on ait $\varphi'_x(xt) = kf'_t(xt)$, et cette relation portée dans (37) donne

$$k\frac{dh}{dt} = \frac{\mathrm{P}(1+\alpha t)}{\alpha}\frac{dh}{dt}\mathrm{P}h,$$

puis on trouve, en intégrant,

$$\frac{h}{0,76}\psi x = \mathrm{P}(1+\alpha t) - k\alpha \quad \text{ou} \quad x = \chi\left[0,76\frac{\mathrm{P}(1+\alpha t) - k\alpha}{h}\right].$$

De là on tire, en conservant la signification adoptée (n° **28**) pour α' et β,

$$\alpha' = \frac{0,76 P\alpha}{hx}\chi', \quad \beta = \frac{\overline{0,76}^2}{h^2 x}[P(1+\alpha t) - k\alpha]\chi'.$$

En divisant, il vient

$$\frac{\alpha'}{\beta} = \frac{Ph\alpha}{0,76} \cdot \frac{1}{P - k\alpha + P\alpha t} = r.$$

Soit r_0 la valeur du rapport $\frac{\alpha'}{\beta}$ pour $h = 0,76$ et $t = 0$; la quantité $P - k\alpha$ peut être remplacée par $\frac{T\alpha}{r_0}$, et on trouve

$$r = \frac{\alpha'}{\beta} = \frac{hr_0}{0,76(1 + r_0 t)}.$$

Pour les gaz on a $x + c_0 x_0 = \frac{a(1 + \alpha_1 t)}{h}$, et il en résulte

$$\alpha' = \frac{a\alpha_1}{hx}, \quad \beta = \frac{0,76 a(1 + \alpha_1 t)}{h^2 x}, \quad r = \frac{\alpha_1 h}{0,76(1 + \alpha_1 t)} = \frac{r_0 h}{0,76(1 + \alpha_1 t)}.$$

La loi est vraie pour cette classe de corps.

Pour les liquides et les solides, faisons $h = 0,76$ et donnons successivement à t les valeurs zéro, 1 degré, 10 degrés. On trouve pour $\frac{\alpha'}{\beta}$ les valeurs

$$r_0, \quad \frac{r_0}{1 + r_0}, \quad \frac{r_0}{1 + 10 r_0},$$

qui, dans le cas du mercure, deviennent à peu près

$$50, \quad 1, \quad \frac{1}{10}.$$

La loi est fausse, puisqu'il résulte au contraire des expériences que $\frac{\alpha'}{\beta}$ varie peu. Cette conclusion s'applique à tous les solides et à tous les liquides quand on ne considère point le cas particulier examiné d'abord.

DE L'ACTION DES MÉTALLOIDES SUR LE VERRE ET DE LA PRÉSENCE DES SULFATES ALCALINS DANS TOUS LES VERRES DU COMMERCE;

PAR M. J. PELOUZE.

On sait depuis une époque très-reculée que le verre est coloré en jaune par le charbon et le soufre, mais on ignore comment il se comporte en présence des autres métalloïdes. C'est pour combler cette lacune que j'ai entrepris le travail dont j'ai l'honneur de présenter à l'Académie un résumé succinct.

Mes expériences ont été faites pour la plupart dans les fours Siemens de la manufacture des glaces de Saint-Gobain. Ils ont sur les fours à grille un avantage considérable. Éloignés des générateurs dans lesquels se produisent les gaz combustibles, les creusets qu'on y place ne sont pas exposés à recevoir les poussières de toutes sortes, les cendres, et particulièrement les éclats de pyrite qui jaillissent de la houille, quand celle-ci est brûlée directement sur la grille à côté des creusets ouverts contenant la composition qui, par sa fusion, donne le verre.

Les creusets étaient formés d'argile blanche réfractaire d'une qualité telle, qu'on pouvait la considérer comme étant sensiblement de la même nature que les matières qui entrent dans la composition du verre. Les belles argiles, en effet, ne sont formées pour ainsi dire que de silice et d'alumine, et si on ne fait pas entrer directement cette dernière dans le verre, on sait qu'elle peut y être introduite sans en altérer notablement les qualités générales.

Cependant, pour éviter encore davantage toute cause d'erreur, pour ne pas courir le risque de rencontrer dans l'argile des traces de pyrites, j'opérais souvent dans des vases de platine protégés par des creusets d'argile, dans

lesquels ils étaient placés. Ils étaient exposés à une chaleur excessivement intense, car à côté de ces vases se trouvaient les creusets servant à la fabrication courante du verre à glace.

Enfin je plaçais dans le même four, et à côté des mélanges en expérience, un second creuset qui contenait le mélange vitrifiable ordinaire et qui me servait de *témoin*.

Verre au charbon. — Pour colorer en jaune le verre, au moyen du charbon, on fait un mélange ou *composition* A avec :

Sable blanc....................	=	250	parties.
Spath calcaire................	=	50	»
Sel de soude au titre de 85 degrés.	=	100	»
Charbon de bois...............	=	2	»

Au bout de quelques heures, le verre étant fondu et affiné, le creuset est retiré du four et refroidi. Il contient une masse vitreuse d'apparence homogène, colorée en jaune foncé.

On peut, pour obtenir un verre plus réfractaire et moins sensible aux influences atmosphériques, élever la proportion de sable de 250 à 290 parties.

On admet généralement que la coloration du verre par le charbon est due à ce qu'une certaine quantité de ce corps se trouve en dissolution, ou dans un grand état de division, dans le verre.

Verre au soufre. — Sa préparation est la même que la précédente ; sa couleur jaune est identique avec celle du verre au charbon, et il serait impossible de les distinguer l'un de l'autre.

On peut augmenter la proportion de soufre à cause de sa volatilité et de sa combustibilité beaucoup plus faciles que celles du charbon. Avec 6 grammes de fleur de soufre, on obtient un verre de la même nuance que celle fournie par 2 grammes de charbon.

Quelques verriers pensent que le verre coloré par le soufre supporte moins longtemps que le verre au charbon la double influence de l'air et d'une température blanche; quant à moi, je n'ai pu saisir sous ce rapport la plus légère différence. Les deux verres ont été maintenus en fusion pendant quarante-huit heures, sans que leur teinte se soit affaiblie sensiblement.

Verre au silicium. — On a soumis à la fusion le mélange suivant :

	gr
Sable blanc........................	250,00
Carbonate de soude à 90 degrés	100,00
Spath calcaire......................	50,00
Silicium........................	2,50

Au bout de quelques heures le verre était affiné. Il était coloré en jaune et il était impossible de le distinguer des deux précédents.

Verre au bore. — Même mélange, le silicium étant seulement remplacé par 2 grammes de bore.

Fusion et affinage faciles; verre d'une belle couleur jaune, comme ceux dont il vient d'être question.

Le silicium et le bore, que je dois à l'obligeance de notre honorable confrère M. H. Deville, étaient cristallisés et d'une grande pureté.

Verre au phosphore. — Le phosphore amorphe et pulvérulent, mêlé même en proportion considérable à la composition A, ne communique aucune couleur à la matière vitrifiée. Tous mes efforts tendant à obtenir un résultat positif ont échoué, sans doute parce que le phosphore se volatilisait entièrement ou se brûlait; mais si l'on fait agir sur la composition A le phosphure de chaux (j'ai employé de préférence celui préparé par le procédé de notre honorable confrère M. Paul Thenard), sous le poids de 5 à 6 grammes, le phosphore cesse de se volatiliser, et il fournit un exemple de plus de la production d'un verre jaune, ab-

solument semblable à ceux déjà en assez grand nombre que nous venons de signaler.

Verre à l'aluminium. — La présence d'une proportion même très-petite d'aluminium, dans la composition, rend le verre d'une fusion et surtout d'un affinage très-difficiles. Cependant, avec beaucoup de temps et de soins, on parvient à avoir un verre homogène, bien fondu, transparent, sans beaucoup de bulles ou *bouillons,* et l'on remarque encore que sa couleur est jaune, comme celle des verres précédents.

Si je fais maintenant la récapitulation des corps simples qui produisent avec les verres blancs du commerce une couleur jaune, je trouve parmi les métalloïdes : le carbone, le soufre, le bore, le phosphore ; et l'aluminium parmi les métaux (1).

J'étais porté à croire que cette coloration constamment identique pouvait bien être due au silicium, le seul de ces corps simples qui fasse nécessairement partie du verre, mais les expériences qui suivent m'ont bientôt démontré qu'il fallait chercher ailleurs l'interprétation de ces singuliers phénomènes.

Action de l'hydrogène sur le verre. — L'hydrogène purifié par les moyens les plus énergiques colore le verre en jaune, à une température rouge. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube de porcelaine contenant une nacelle de platine remplie de fragments de verre, celui-ci, porté à une température qui n'a pas besoin d'être très-élevée et refroidi dans le courant même d'hydrogène, affecte une couleur jaune moins belle et surtout moins intense qu'avec le charbon, le bore, etc., mais qui est cependant très-nette.

Si quelque chose doit étonner, c'est que cette réaction n'ait jamais été signalée, car les réductions par l'hydro-

---

(1) Il a été impossible d'obtenir un verre coloré avec l'arsenic et le zinc.

gène, dans des tubes de verre, se font fréquemment dans les laboratoires.

La réduction de la silice par l'hydrogène paraissant impossible, surtout à une chaleur peu élevée, et la coloration du verre sous l'influence de ce gaz étant cependant semblable à celle opérée par les nombreux métalloïdes que j'ai cités, cette curieuse expérience imprima à mes idées un autre cours. Je me souvins qu'il y a plusieurs années, j'avais trouvé qu'il n'existe aucun verre dans le commerce qui ne contienne des quantités notables de sulfate alcalin, et dès lors il me sembla que tout pourrait bien s'expliquer, dans les réactions nombreuses dont il est question, par la formation d'un sulfure jouissant de la propriété de colorer le verre en jaune.

Sans perdre de temps, je dirigeai mes essais dans ce sens.

Je fis passer au rouge de l'hydrogène sur du verre réduit en poudre fine, en choisissant de préférence les échantillons qui contenaient le plus de sulfate, et il me fut facile de constater que cette réaction donnait naissance à un sulfure alcalin.

En fondant la composition A avec quelques centièmes de son poids de sulfate de soude, et la soumettant à un courant d'hydrogène, j'obtenais un verre d'un jaune excessivement foncé, dans lequel on reconnaissait facilement l'odeur, la saveur et toutes les propriétés d'un sulfure alcalin.

L'explication prenait donc, par ces nouveaux faits, un caractère de certitude. Toutefois, avant d'aller plus loin, je voulus répéter et multiplier mes expériences sur la présence et la proportion des sulfates contenus dans tous les verres du commerce, sans exception.

Les chimistes les plus habiles qui ont analysé le verre n'y ayant pas signalé la présence du soufre, je devais prendre d'autant plus de précautions pour ne pas me tromper, et

rien ne devait me coûter pour donner à mes expériences un caractère de certitude. Le verre vaut bien la peine que tout le monde s'en occupe ; il y a peu de substances qui méritent à un plus haut degré l'intérêt des chimistes et des physiciens, et il n'y en a pas dont l'étude ait exercé plus d'influence sur le progrès des sciences. La plupart des réactions et des préparations chimiques s'accomplissant au contact du verre, il est évident que la connaissance des éléments dont il se compose peut être, dans certains cas, de la plus haute importance.

Les verres dans lesquels j'ai cherché de nouveau la présence du soufre, qui s'y trouve sans aucun doute à l'état de sulfate, sont : les verres à glaces, le verre à vitres, le verre à gobeleterie, le verre de Bohême, le verre à bouteilles et un échantillon de verre ancien rapporté par moi de Pompéi en 1863.

Le verre à glaces m'a donné des quantités diverses de sulfate de soude comprises entre 1 et 3 pour 100. La fonte, l'affinage et le tise-froid de cette sorte de verre durent en général de dix-huit à vingt-quatre heures.

J'ai voulu voir combien il en resterait après une exposition de cent vingt heures dans les mêmes conditions de température. Le verre en retenait encore 7 parties sur 1000. Il contenait cependant autant de silice qu'on peut en introduire industriellement dans le verre.

Cette expérience est bien propre à montrer qu'avec les matières qu'on fait entrer aujourd'hui dans la composition des verres, on doit s'attendre à y retrouver invariablement des quantités notables de sulfate alcalin.

Le verre de Pompéi m'a donné une quantité de sulfate de baryte correspondant à 2 pour 100 de sulfate de soude.

Un échantillon authentique de verre de Bohême, que je dois à l'obligeance de M. Peligot, contenait 2,2 pour 100 de sulfate de potasse.

J'ai trouvé dans les autres verres, dans le verre à vitres,

le verre de gobeleterie, le verre à bouteilles, comme maximum $3\frac{1}{2}$ pour 100 et comme minimum 1 pour 100 de sulfate de soude. Il résulte donc de mes analyses que les verres de toute fabrication contiennent des sulfates en proportions à peu près semblables.

On sait que les verriers emploient deux fondants, le sulfate et le carbonate de soude. Comme ce dernier sel marque tout au plus 85 degrés et dans des cas très-rares 90 degrés, il contient constamment des proportions très-notables de sulfate de soude. De là vient que ce dernier sel se rencontre dans le verre, indépendamment du fondant qui a servi à le préparer.

Il en résulte que, pour obtenir un verre tout à fait exempt de sulfate, il faudrait n'en pas laisser de traces dans le carbonate et opérer, par conséquent, avec un sel jusqu'ici inconnu, ou tout au moins sans emploi dans les verreries, avec un sel marquant 92°,5. Un tel verre n'existe pas dans le commerce; il serait sans doute moins altérable et plus homogène que ceux que nous connaissons jusqu'à présent, et peut-être appelé à rendre de nouveaux services, particulièrement à l'optique.

Le sulfate de soude est sans doute à l'état de liberté dans le verre. C'est en quelque sorte une impureté, comme en contiennent la plupart du temps les composés les mieux définis, et il paraît impossible d'en débarrasser le verre, même par l'action de la chaleur la plus intense et la plus prolongée. Je parle ici au point de vue industriel seulement; car rien ne prouve qu'à la longue un pareil verre, exposé à l'action d'une chaleur intense dans un creuset de platine, ne puisse se dépouiller entièrement de sulfate.

J'ai fait voir il y a dix ans que le verre le plus pur et le mieux affiné, lorsqu'il est réduit en poudre fine par une longue porphyrisation, devient profondément altérable, et qu'abandonné quelque temps à l'air dans cet état, il fait effervescence, comme la craie, avec les acides.

J'ajouterai ici que le même verre porphyrisé pendant vingt-quatre heures, sur une plaque d'agate, cède directement à l'eau pure la plus grande partie du sulfate de soude qu'il contient.

Ces singulières altérations du verre, produites par une simple action mécanique et provoquées peut-être ou facilitées par la présence des sulfates alcalins, méritent certainement plus d'attention qu'on ne leur en a accordé jusqu'à présent.

Je reviens maintenant à la coloration du verre par le charbon, le silicium et les autres métalloïdes. Si cette coloration est uniquement due à une réduction du sulfate de soude par le charbon, le silicium, le bore, etc., elle ne saurait se manifester sur du verre fait avec des matériaux privés de ce sel. C'est ce que j'ai constaté un grand nombre de fois, en employant comme fondant du carbonate de soude purifié par plusieurs cristallisations successives et débarrassé de toute trace de sulfate.

La composition suivante a été fondue au four à gaz, dans un creuset de platine, avec toutes les précautions possibles pour ne pas y laisser s'introduire la plus petite quantité de [illegible].

Sable blanc.................	250	grammes.
Carbonate de soude pur et sec..	100	»
Carbonate de chaux pur.......	50	»
Charbon d'amidon...........	2	»

[illegible] était bien fondu, bien affiné et *parfai*[illegible]. Même résultat en remplaçant le charbon par [illegible] et l'hydrogène. Ces métalloïdes ne co[illegible] verre exempt de sulfate, le verre pur, si je [illegible] ainsi; mais ajoutez préalablement à ces [illegible] de leur poids de sulfate, vous [illegible] un verre d'une couleur jaune légère; avec [illegible] la teinte sera plus prononcée; avec 2 ou

3 centièmes elle le sera davantage, et on reconnaîtra facilement que son intensité est proportionnelle à la quantité de sulfate ajoutée à la composition destinée à faire le verre. Par la même raison, on peut, sans déterminer par l'analyse la proportion de sulfate contenue dans un verre blanc du commerce, la juger approximativement par la couleur plus ou moins foncée que prendra le verre après avoir été chauffé avec du charbon.

Le *verre pur* (j'appelle ainsi, je l'ai déjà dit, celui fait avec un sel de soude exempt de sulfate) est coloré en jaune soit par le soufre, soit par un sulfure alcalin ou terreux. Le soufre se comporte avec ce verre absolument comme avec ceux du commerce.

On devait s'attendre à ce résultat que faisaient prévoir les observations et les expériences consignées dans ce Mémoire.

Au lieu de préparer pour le commerce le verre jaune avec du charbon, on peut l'obtenir directement avec le sulfure de calcium, mais il ne faut pas oublier que le sulfate contenu dans le carbonate agit comme comburant et fait disparaître une quantité correspondante de sulfure; ce n'est donc que lorsque ce sulfate a été détruit que l'excès de sulfure colore le verre. Je citerai à l'appui de cette assertion les expériences suivantes.

On a fondu le mélange suivant :

A	Sable blanc...............	250 grammes.
	Carbonate de soude à 90 degrés	100 »
	Carbonate de chaux.........	50 »
	Sulfure de calcium.........	20 ou 10 pour 100 (1).

On a obtenu un verre jaune très-foncé et à peine translucide.

(1) Préparé en calcinant au rouge un mélange de 250 grammes de charbon de bois et 2 kilogrammes de plâtre. Le sulfure contenait encore une certaine quantité de sulfate.

B. Même mélange, avec 10 grammes de sulfure de calcium ou 2,5 pour 100.

Il a donné un verre d'un jaune beaucoup plus clair qu'on n'aurait dû s'y attendre. On pouvait déjà prévoir la destruction d'une partie notable du sulfure de calcium par le sulfate de soude contenu dans le carbonate.

C. Même mélange, avec 5 grammes de sulfure de calcium ou 1,25 pour 100.

Le verre obtenu par la fusion de ce mélange est complétement incolore.

D. Même mélange, avec 5gr,5 de sulfure.

Le verre était encore sans couleur, comme le précédent.

E. Même composition avec 6 grammes de sulfure de calcium : le verre est d'une couleur jaune peu intense, à peu près semblable à celle des cristaux de soufre natif.

Le point extrême de décoloration correspond à 5gr,500 de sulfure de calcium, soit à peu près 1 $\frac{1}{3}$ pour 100 du mélange vitriable, et la couleur jaune ne commence à se manifester qu'avec des quantités de sulfure excédant cette dernière proportion. Aussi, dans la composition B où l'on en a employé 20 grammes, on doit admettre que 14gr,5 seulement sont entrés dans la coloration du verre, 5gr,5 ayant disparu par oxydation.

On voit par ce qui précède qu'on peut toujours connaître, au moyen d'un très-petit nombre d'essais, la proportion de sulfure qui agit comme colorant sur un verre donné, et graduer ainsi à volonté les nuances qu'on voudra lui communiquer.

En partant de ces données on a préparé sans tâtonnement et du premier coup un verre d'une intensité de couleur prévue, en fondant :

270 kilogrammes de sable ;
100 kilogrammes de carbonate de soude à 90 degrés ;
50 kilogrammes de marbre ;
12 kilogrammes de sulfure de calcium.

les principaux résultats qui précèdent, on

les verres du commerce contiennent des

verre fait avec des fondants exempts de sul-
coloré par le charbon, qu'il n'est pas coloré
le bore, le silicium et l'hydrogène, etc. ;
soufre et les sulfures alcalins ou terreux co-
ctement en jaune soit le verre pur, soit les
commerce ;
la couleur que prend le verre sous l'influence
lloïdes est due à une seule et même cause consis-
leur faculté réductive.
veux pas finir ce Mémoire sans remercier publi-
M. E. Pelletier du concours qu'il m'a prêté,
chimiste et comme verrier, dans l'exécution minu-
souvent très-délicate des expériences dont je viens
senter le résumé à l'Académie.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide lactique; par M. J. Wislicenus (1).

Action de l'ammoniaque sur l'acide lactique anhydre. — On a dissous l'acide lactique anhydre de M. Pelouze dans l'alcool absolu, et on a dirigé dans la solution un courant de gaz ammoniac sec. La solution ayant été mélangée avec de l'éther, il s'est formé un dépôt sirupeux. La liqueur éthérée a laissé, par l'évaporation, une masse cristalline feuilletée. Convenablement purifiée, celle-ci possédait l'apparence de la lactamide préparée avec la lactide et l'ammoniaque. L'analyse a prouvé son identité avec cette substance. La masse sirupeuse précipitée par l'éther n'était autre chose que du lactate d'ammoniaque. Il en résulte que l'acide lactique anhydre, qui renferme, d'après M. Wurtz, deux radicaux lactyle, se dédouble par l'action de l'ammoniaque en lactamide et en acide lactique, selon l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \mathrm{CO - C^2H^4} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta \\ \left.\begin{matrix} \mathrm{CO - C^2H^4} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide lactique anhydre (dilactique).}} \Theta + \mathrm{AzH^3}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} \mathrm{CO - C^2H^4} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta \right] \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{Az}}_{\text{Lactamide.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{CO - C^2H^4} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta^2}_{\text{Acide lactique.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 257 (nouvelle série, t. LVII); mars 1865.

Éther succino-dilactique. — Lorsqu'on ajoute du dichlorure de succinyle à du lactate monoéthylique, le mélange s'échauffe et il se forme de l'éther succino-dilactique. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, il convient d'employer plus de 2 molécules de lactate monoéthylique, sur 1 molécule de chlorure de succinyle, et de chauffer le mélange à 100 degrés. On se débarrasse de l'excès de lactate monoéthylique en faisant passer un courant d'air à travers le liquide chauffé à 170 degrés. On dissout le résidu dans l'alcool et on le précipite par l'eau. Après avoir répété ce traitement plusieurs fois, on dessèche le produit dans le vide.

L'éther succino-dilactique est un liquide incolore, épais, doué d'une odeur faible, soluble en toutes proportions dans l'éther, insoluble dans l'eau. Il bout entre 300 et 304 degrés, sous la pression de $729^{mm},6$. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14} H^{22} O^{8}.$$

Ainsi, par l'action du chlorure de succinyle, les 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules de lactate monoéthylique sont enlevés et remplacés par du succinyle.

$$\underbrace{C^4 H^4 O^2, Cl^2}_{\text{Chlorure de succinyle.}} + 2 \underbrace{\left[\begin{matrix} H \\ C^3 H^4 O \\ C^2 H^5 \end{matrix} \right\} O^2 \Bigg]}_{\text{Lactate monoéthylique.}}$$

$$= \underbrace{\left. \begin{matrix} (C^4 H^4 O^2)'' \\ (C^3 H^4 O)^2 \\ (C^2 H^5)^2 \end{matrix} \right\} O^3}_{\text{Éther succino-dilactique.}} + 2 HCl.$$

En chauffant le succinate dipotassique avec de l'éther chloropropionique (chlorolactique), MM. Wurtz et Friedel ont obtenu un dilactylsuccinate diéthylique bouillant de 250 à 270 degrés, et qui paraît identique avec l'éther formé par l'action du chlorure de succinyle sur le lactate monoéthylique. Toutefois, en raison du

point d'ébullition de cet éther, il est à supposer qu'il n'était pas tout à fait pur.

Acide benzolactique. — Cet acide se forme lorsqu'on chauffe un mélange d'acide benzoïque et d'acide lactique. M. Strecker l'envisage comme de l'acide benzoïque dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé, dans le radical, par un groupe $C^3H^5O^2$,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Acide benzoïque.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^4(C^3H^5O^2)O \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Acide benzolactique.}}$$

Il est plus probable que l'acide benzolactique possède une constitution analogue à celle de l'acide butyrolactique, c'est-à-dire qu'il représente de l'acide lactique dans lequel l'hydrogène négatif a été remplacé par le radical benzoyle (1) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide lactique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide butyrolactique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide benzolactique.}}$$

Il résulte des expériences de l'auteur que l'acide benzolactique possède en effet cette constitution.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acide benzolactique dans l'eau, une portion notable de cet acide se dépose, par le refroidissement, sous forme oléagineuse. M. Wislicenus a établi que cet acide oléagineux ne se distingue de l'acide benzolactique que par

$$H^2O$$

qu'il contient en plus. Il renferme donc

$$C^{10}H^{10}O^4 + H^2O.$$

---

(1) MM. Wurtz et Friedel ont exprimé cette opinion qui était sinon évidente *à priori*, du moins infiniment probable. On obtiendra, sans aucun doute, de l'éther benzolactique en chauffant de l'éther chloropropionique avec une solution alcoolique de benzoate de potassium, selon le procédé qui a servi à la préparation de l'acide butyrolactique. A. W.

te eau d'hydratation se sépare lorsqu'on combine l'acide aux es. Le benzolactate d'argent préparé avec l'acide oléagineux ferme

$$C^{10}H^{9}AgO^{4}.$$

sait d'ailleurs qu'il existe des hydrates analogues d'acide étique et d'acide valérique.

Lorsqu'on fait bouillir cet acide oléagineux avec la potasse, il dédouble en benzoate et en lactate. Ce dédoublement s'effectue la longue lorsqu'on abandonne l'acide oléagineux à lui-même, l'air humide.

Benzolactate d'éthyle. — Lorsqu'on mêle une molécule de chlorure de benzoyle avec un peu plus d'une molécule de lactate éthylique et qu'on chauffe le mélange à 100 degrés, il se forme de l'acide chlorhydrique et du benzolactate éthylique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ CO - C^{2}H^{4} \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{2}}_{\text{Lactate monoéthylique.}} + \underbrace{C^{7}H^{5}O, Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{7}H^{5}O \\ CO - C^{2}H^{4} \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{2}}_{\text{Benzolactate éthylique.}} + HCl.$$

Ce dernier corps est séparé par distillation fractionnée du produit de la réaction sous forme d'un liquide incolore, oléagineux, doué d'une faible odeur, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, insoluble dans l'eau. Le benzolactate éthylique bout à 288 degrés (corrigé). Il produit sur le papier une tache non persistante. Lorsqu'on le chauffe à 150 degrés avec de l'eau, il se dédouble en acide lactique et en benzoate d'éthyle; en même temps une portion de ce dernier donne de l'alcool et de l'acide benzoïque.

Le benzolactate d'éthyle peut être préparé avec l'acide benzolactique de M. Strecker. En traitant le benzolactate d'argent par l'iodure d'éthyle, et en reprenant le produit par l'éther pur, on peut séparer du liquide éthéré un produit oléagineux bouillant entre 282 et 288 degrés, et identique avec le benzolactate éthylique qui vient d'être décrit, circonstance qui enlève tous les doutes concernant l'analogie de l'acide benzolactique avec les acides butyrolactique et acétolactique.

Nouveaux modes de formation de l'acide benzolactique. — Il se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide lactique pur, desséché avec soin :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ [\text{CO} - \text{C}^2H^4]'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2}_{\text{Acide lactique.}} + \text{C}^7H^5\Theta, Cl$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} \text{C}^7H^5\Theta \\ [\text{CO} - \text{C}^2H^4]'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2}_{\text{Acide benzolactique.}} + HCl.$$

Il prend aussi naissance lorsqu'on fait réagir du chlorure de benzoyle sur un lactate tel que le lactate de calcium, réaction curieuse en ce sens que, le chlore du chlorure de benzoyle enlevant le calcium, ce n'est pas le benzoyle qui remplace le métal, mais bien, par une sorte d'échange, l'hydrogène alcoolique du lactate qui devient l'hydrogène basique de l'acide lactobenzoïque (1).

Benzolactamide et produits de décomposition. — Cette amide se forme, à froid, par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther benzolactique. On abandonne le mélange à l'air, dans des capsules, et, après l'évaporation de l'ammoniaque, on sépare l'éther non attaqué des cristaux de l'amide, et on soumet le premier à un nouveau traitement par l'ammoniaque. La ben-

(1) On peut supposer que le chlorure de benzoyle et le lactate calcique forment du benzolactate calcique et de l'acide chlorhydrique, et que ce dernier, par une réaction secondaire, donne lieu à la formation du chlorure de calcium et de l'acide benzolactique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ \text{C}^3H^4\Theta \\ Ca \end{matrix}\right\} \Theta^2}_{\text{Lactate de calcium.}} + \text{C}^7H^5\Theta, Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix} \text{C}^7H^5\Theta \\ \text{C}^3H^4\Theta \\ Ca \end{matrix}\right\} \Theta^2}_{\text{Benzolactate de calcium.}} + HCl.$$

(A. W.)

...zolactamide

$$\left[\begin{matrix} C^7H^5O \\ (CO - C^2H^4) \end{matrix}\Big\} O \right]' \Bigg\} Az \\ \qquad\qquad H^2$$

forme de petits mamelons incolores, fusibles à 124 degrés, très-solubles dans l'alcool. A cette température elle commence à se volatiliser. On peut la sublimer en la chauffant avec précaution entre deux verres de montre.

Par l'ébullition avec la potasse, elle se dédouble en ammoniaque, acide benzoïque et acide lactique. Par l'action prolongée de l'ammoniaque la benzolactamide donne de la lactamide et de la benzamide. Les mêmes amides prennent naissance par l'action prolongée d'un excès d'ammoniaque sur l'éther benzolactique.

Benzoglycolate d'éthyle. — M. V. Andrieff a préparé cet éther en faisant chauffer l'éther monochloracétique avec du benzoate de soude sec.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Na \end{matrix}\right\} O}_{\text{Benzoate sodique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Monochloracétate éthylique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ (C^2H^2O)'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Benzoglycolate éthylique.}} + NaCl.$$

On chauffe le mélange au bain d'huile, le ballon étant muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on élève la température de 180 à 190 degrés. Du produit de la réaction on a séparé, par distillation fractionnée, le benzoglycolate éthylique sous forme d'un liquide oléagineux, bouillant entre 286°,4 et 288°,4 (corrigé), d'une densité de 1,1509 à 20°,4, par rapport à l'eau à la même température. Cet éther est insoluble dans l'eau et miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. La potasse alcoolique le dédouble en acide benzoïque, en acide glycolique et en alcool.

Sur la cocaïne; par M. W. Lossen (1).

L'auteur a complété le travail commencé par M. Niemann sur l'alcaloïde contenu dans les feuilles de coca (2). Il a modifié comme il suit le procédé de préparation de la cocaïne. On épuise les feuilles de coca par l'eau froide ou par l'eau portée à 60 ou 80 degrés. On précipite la solution par l'acétate de plomb et on enlève l'excès de plomb par une solution saturée de sulfate de soude. On ajoute à la liqueur filtrée du carbonate de soude, de manière à la rendre faiblement alcaline, puis on l'agite avec de l'éther qui dissout la cocaïne. On passe l'éther à travers une chausse, puis on le distille : la cocaïne reste à l'état impur.

La liqueur, débarrassée de la cocaïne, renferme de l'hygrine. Pour en retirer cette base, on commence par précipiter les sels de chaux par un excès de carbonate de soude et on agite de nouveau avec de l'éther. La liqueur éthérée laisse, après l'évaporation, un liquide brun, fortement alcalin et qui renferme de l'hygrine mélangée à d'autres corps. L'auteur se réserve le droit d'étudier cette substance.

Pour purifier la cocaïne brute, on la mêle avec de l'eau, on la dissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, et on soumet le liquide à la dialyse. Le chlorhydrate de cocaïne passe rapidement, tandis que la matière colorante reste en grande partie. On précipite de nouveau la cocaïne par le carbonate de soude, et lorsqu'elle est devenue cristalline on la recueille sur un filtre, et on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. Avec de bonnes feuilles de coca on obtient 2 grammes de cocaïne par kilogramme.

M. Niemann avait attribué à la cocaïne la formule

$$\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{20}\,\mathrm{Az}\,\mathrm{O}^{4}.$$

L'auteur propose la formule

$$\mathrm{C}^{17}\mathrm{H}^{21}\,\mathrm{Az}\,\mathrm{O}^{4}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 351 (nouvelle série, t. LVII); mars 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 479.

La cocaïne cristallise en prismes à six ou à quatre pans appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Les solutions de ses sels sont précipitées par les alcalis caustiques, par l'ammoniaque (le précipité se dissout facilement dans un excès d'ammoniaque), par le carbonate de soude, par le carbonate d'ammoniaque, par les bicarbonates alcalins lorsque les liqueurs sont concentrées, par les chlorures stanneux, mercurique, aurique, platinique; par les acides picrique, phosphomolybdique. L'eau d'iode, ou l'iodure ioduré de potassium, donne un précipité brun.

Le chlorhydrate de cocaïne

$$C^{17}H^{21}AzO^{4}, HCl$$

cristallise de sa solution alcoolique sous forme de prismes à quatre pans tronqués par une face terminale. Les sels doubles de platine et d'or sont des précipités jaunes. Le sulfate de cocaïne forme, après la dessiccation, une masse gommeuse qui devient cristalline à la longue. L'oxalate cristallise assez rapidement en cristaux confus. L'auteur a obtenu un oxalate acide

$$C^{17}H^{21}AzO^{4}, C^{2}H^{2}O^{4},$$

sous forme de cristaux très-déliés.

Ecgonine. — On sait que la cocaïne se dédouble par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, en donnant de l'acide benzoïque et un corps azoté auquel M. Wœhler a donné le nom d'ecgonine. L'auteur a trouvé que ces corps ne sont pas les seuls produits du dédoublement de la cocaïne. Il se forme en même temps de l'alcool méthylique. Si l'on exprime la composition de l'ecgonine par la formule

$$C^{9}H^{15}AzO^{3},$$

la réaction dont il s'agit est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{17}H^{21}AzO^{4}}_{\text{Cocaïne.}} + 2H^{2}O$$

$$= \underbrace{C^{9}H^{15}AzO^{3}}_{\text{Ecgonine.}} + \underbrace{C^{7}H^{6}O^{2}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{CH^{4}O}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

Il est à remarquer que l'esprit de bois, en réagissant soit sur l'acide chlorhydrique, soit sur l'acide benzoïque, donne naissance à du chlorure et à du benzoate de méthyle.

Pour isoler l'ecgonine, on agite la liqueur acide avec de l'éther qui dissout l'acide benzoïque et l'éther méthylbenzoïque, et on évapore la liqueur aqueuse à siccité au bain-marie. Il reste du chlorhydrate d'ecgonine qu'on lave à l'alcool absolu et qu'on dissout ensuite dans l'eau. La solution aqueuse étant décomposée par l'oxyde d'argent humide, l'ecgonine reste dissoute. On filtre et on évapore au bain-marie et on dissout le résidu dans l'alcool absolu bouillant : l'ecgonine cristallise par le refroidissement. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation et constituent des prismes rhomboïdaux obliques, incolores, brillants. Ils possèdent une saveur faiblement amère et douceâtre. Ils sont très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther. Les solutions sont neutres. L'ecgonine déshydratée fond à 198 degrés en brunissant et en se décomposant partiellement.

Le chlorhydrate double d'ecgonine et de platine

$$C^9H^{15}Az\,\Theta^3, H\,Cl, Pt\,Cl^2$$

est très-soluble dans l'eau et est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse. En ajoutant l'alcool par petites portions, on peut l'obtenir sous forme de longs prismes rouge orangé. L'ecgonine ne paraît pas être le seul corps azoté qui résulte du dédoublement de la cocaïne. Il se forme en même temps, comme produit secondaire, une autre base dont le chlorhydrate se dissout dans l'alcool absolu. La solution aqueuse de cette base, évaporée en consistance de sirop, se prend finalement en gros cristaux.

L'auteur fait remarquer, en terminant, que la cocaïne peut être envisagée comme la benzoyl-méthyl-ecgonine. Il n'a pas encore réussi à la préparer par synthèse, en faisant réagir sur l'ecgonine d'abord l'iodure de méthyle, et puis, sur la méthyl-ecgonine ainsi formée, le chlorure de benzoyle.

Nouvelle méthode pour l'analyse organique;
par M. A. Ladenburg (1).

Lorsqu'il s'agit d'analyser une substance organique renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, on peut déterminer trois quantités indépendantes l'une de l'autre et pouvant servir à établir la composition de cette substance, savoir :

A, la quantité d'acide carbonique formée,

B, la quantité d'eau formée,

D, la quantité d'oxygène consommée pour la combustion.

Les trois inconnues, savoir : les quantités de charbon c, d'hydrogène h, d'oxygène o, contenues dans la matière à analyser sont déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$c = A\frac{6}{22}, \tag{1}$$

$$h = B\frac{1}{9}, \tag{2}$$

$$o = A\frac{16}{22} + B\frac{8}{9} - D. \tag{3}$$

Dans la méthode actuellement en usage pour l'analyse organique, on détermine A et B. L'auteur en décrit une nouvelle qui a pour but la détermination de A et de D.

Cette méthode consiste à brûler la substance organique avec un mélange d'iodate d'argent pur et d'acide sulfurique concentré. On connaît exactement le poids de l'iodate d'argent qu'il est, d'ailleurs, facile d'obtenir à l'état de pureté. Ce sel peut être chauffé avec l'acide sulfurique jusqu'à 300 degrés, sans dégager d'oxygène. Mais lorsqu'on chauffe ce mélange avec des matières organiques, celles-ci sont brûlées complétement vers 170 degrés. Un petit nombre exigent une température plus élevée. Il se forme de l'acide carbonique qui se dégage et de l'eau qui est absorbée par l'excès d'acide sulfurique. Cette oxydation s'accomplit aux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 1 (nouvelle série, t. LIX); juillet 1865.

dépens de l'acide iodique mis en liberté par l'acide sulfurique. Cet acide iodique, en cédant son oxygène, se convertit en acide iodhydrique

$$HI\Theta^3 - \Theta^3 = HI.$$

Mais, comme cet acide, en réagissant sur l'acide sulfurique, donnerait de l'acide sulfureux, il faut en empêcher la formation. Pour cela il suffit d'employer un excès d'acide iodique (par conséquent d'iodate d'argent) : l'acide iodhydrique réagissant sur l'acide iodique, il se forme de l'eau et de l'iode

$$HI\Theta^3 + 5HI = 6I + 3H^2\Theta.$$

Les choses se passent donc comme si l'oxydation s'effectuait aux dépens de l'acide iodique anhydre qui, en cédant son oxygène, se convertirait en iode.

L'opération se fait dans un tube bouché qu'on chauffe dans un bain d'air vers 200 degrés. Après le refroidissement on pèse le tube, puis on ramollit la pointe à la lampe ; l'acide carbonique se dégage. On fait ensuite le vide dans le tube, on laisse rentrer l'air et on le pèse de nouveau.

La différence du poids donne celui de l'acide carbonique qui s'est formé. On connaît donc A.

Reste à connaître D, c'est-à-dire la quantité d'oxygène employée, ou la quantité d'iodate d'argent décomposée. Pour cela on ajoute de l'eau au résidu contenu dans le tube et qui renferme, avec l'excès d'acide sulfurique, du sulfate d'argent et de l'iode libre. Au contact de l'eau l'iode libre disparaît aussitôt : il se forme de l'iodure d'argent et de l'iodate. Les choses sont alors ramenées à ce point : une certaine quantité d'iodate d'argent est devenue iodure en cédant tout son oxygène à la matière organique, et il est resté un excès d'iodate. Connaissant celui-ci, il suffit de le défalquer de la quantité totale d'iodate employée pour connaître aussi la quantité d'iodure formé, et par conséquent la quantité d'oxygène consommée. Or, il est facile de déterminer l'excès d'iodate d'argent en ajoutant à la liqueur acide

de l'iodure de potassium et en dosant à l'aide de l'acide sulfureux (1).

Tel est le principe de la nouvelle méthode. Quant aux détails, nous renvoyons le lecteur au Mémoire original.

Sur le phosphure de magnésium; par M. Th. B. Blunt (2).

Dans un tube de verre peu fusible on a introduit deux nacelles de verre renfermant, l'une de la limaille de magnésium, l'autre du phosphore. On a fait passer dans le tube un courant de gaz carbonique, en le dirigeant du phosphore vers le magnésium, puis on a chauffé au rouge ce dernier, en même temps qu'on chauffait le phosphore. En arrivant sur le magnésium chauffé, la vapeur de phosphore s'y est combinée en produisant une vive incandescence. En continuant à chauffer le métal au milieu de la vapeur de phosphore, on le convertit en une masse noire légèrement cohérente qui se désagrége facilement en une poudre noire semblable au noir de fumée; sa stabilité est vraiment remarquable. Pur, il demeure inaltéré pendant des semaines dans l'acide chlorhydrique concentré; mais lorsqu'il est mélangé avec du magnésium métallique, l'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène phosphoré. A l'abri du contact de l'air, on peut le chauffer au rouge sans l'altérer; lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air il s'oxyde. Le phosphure de magnésium a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

$$Ph\,3\,Mg'.$$

Sur les periodures de quelques bases organiques; par M. W.-A. Tilden (3).

Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps à l'air une so-

---

(1) Méthode de Bunsen. Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 339.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. III, p. 106; mai 1865.

(3) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. III, p. 99; avril 1865.

lution de caféine dans de l'alcool faible, additionnée d'une quantité notable d'acide iodhydrique, on remarque la formation d'une masse de cristaux. Ce sont de longs prismes brillants verts et montrant des reflets métalliques. On les lave avec une petite quantité d'alcool faible contenant en solution une ou deux gouttes d'acide iodhydrique coloré. On les dessèche dans le vide. Ils sont très-solubles dans l'alcool, et une portion s'en dépose par l'évaporation spontanée. Evaporée à l'aide de la chaleur, la solution alcoolique laisse déposer des grains noirs.

Examinés au microscope, ces cristaux possèdent tous les caractères optiques du sulfate d'iodoquine d'Herapath. Leur composition est exprimée par la formule

$$2(C^8 H^{10} Az^4 O^2, I^3)\, 3 H^2O \quad (1).$$

L'hyposulfite de soude enlève 2 atomes d'iode à la tri-iodocaféine. Il semble donc que le troisième atome d'iode y soit contenu à l'état d'acide iodhydrique. On peut en conclure que la composition des cristaux est exprimée par la formule

$$2[(C^8 H^{10} Az^4 O^2, HI) I^2] + 3 H^2O \quad (2).$$

L'auteur a aussi obtenu la tri-iodocaféine avec un seul équivalent d'eau de cristallisation. Il décrit aussi des composés d'iode et d'éthylcaféine et de méthylcaféine.

Lorsqu'on triture la strychnine avec de l'iode et qu'on épuise la masse par l'eau bouillante, il reste une iodostrychnine qui cristallise en écailles orangées du sein de l'alcool. Pelletier a attribué à ce corps la formule

$$4(C^{21} H^{22} Az^2 O^2)\, I^6.$$

Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution de strychnine dans l'alcool étendu, acidulée par l'acide chlorhy-

---

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

(2) Il est à remarquer que cette formule ne s'accorde pas avec la formule brute indiquée plus haut et que l'auteur donne lui-même. Le corps qu'il a obtenu n'est pas en réalité la triiodocaféine, c'est de l'iodhydrate de diiodocafeine, c'est-à-dire de l'iodhydrate de caféine auquel seraient ajoutés 2 atomes d'iode. A. W.

drique ou iodhydrique, il se forme un précipité brun. Ce corps se dépose du sein de l'alcool bouillant en prismes brillants d'un rouge brun. L'auteur lui attribue la formule

$$C^{21}H^{22}Az^2O^2, HI, I^2 \quad (1).$$

Sur quelques principes contenus dans le liquide musculaire; par M. H. Limpricht (2).

On a retiré la créatine de 100 kilogrammes de viande d'un jeune cheval. L'eau mère évaporée a laissé déposer des masses gélatineuses qui ont été recueillies sur un filtre, dissoutes dans l'eau et précipitées par l'alcool. Ce traitement ayant été répété à plusieurs reprises, on a obtenu une poudre d'un blanc éclatant qui n'était autre chose que de la *dextrine*. L'eau mère d'où les masses gélatineuses s'étaient déposées a été mélangée avec de l'alcool qui a précipité des quantités notables de dextrine. On en a obtenu 400 grammes. La viande d'un autre cheval n'en renfermait point, mais le foie de ce dernier en contenait des quantités notables, au lieu de glycogène.

L'eau mère alcoolique, débarrassée de dextrine, a été précipitée par l'acide sulfurique faible. Le dépôt formé de sulfate de potasse et de créatinine a été recueilli sur un filtre; le liquide filtré a été débarrassé d'alcool par distillation, puis agité avec de l'éther qui en a extrait l'acide lactique. Le résidu, mêlé avec de l'alcool absolu, a laissé déposer, au bout de huit jours, des cristaux de taurine et de sarcine, qu'on a pu séparer facilement à l'aide de l'eau.

Le dépôt formé par l'alcool absolu dans l'eau mère primitive, et qui renfermait la dextrine, a été redissous dans une petite quantité d'eau, et la solution a été additionnée peu à peu de petites quantités d'alcool; la dextrine s'est précipitée sous forme

(1) Ce corps aurait la composition d'un iodhydrate de strychnine auquel seraient ajoutés 2 atomes d'iode. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 293 (nouvelle série, t. LVII); mars 1865.

sirupeuse. La liqueur, débarrassée d'alcool, a été précipitée successivement par le sous-acétate de plomb, qui en a séparé de l'inosite, puis par l'acétate mercurique, qui en a séparé de la sarcine.

L'auteur a soigneusement vérifié les propriétés de la dextrine. Son pouvoir rotatoire spécifique était de $[\alpha] = +150$ degrés. Abandonnée avec de la craie et du fromage dans un endroit chaud, elle a donné, au bout de quinze jours, de l'acide lactique ordinaire. Au contact de la salive ou par l'action de l'acide sulfurique étendu, elle a donné une glucose dextrogyre ($[\alpha] = +52°,8$), mais qu'il a été impossible d'obtenir à l'état cristallisé.

Acide inosique. — L'auteur a séparé de la chair des harengs et des orphies communes ou aiguilles de mer (*Belone vulgaris*) des acides analogues à l'acide inosique, mais dont les sels de baryum ont donné à l'analyse des nombres différents de ceux qu'exige la formule de l'inosate de baryum de M. Liebig. Pour extraire l'acide des harengs, l'auteur a soumis à l'ébullition le liquide provenant de 400 poissons; l'albumine ayant été séparée, il a précipité par l'eau de baryte et il a évaporé. La créatine a cristallisé. L'eau mère ayant été mêlée avec de l'acide sulfurique étendu, il s'est formé un précipité de sulfate de baryum et d'acide protique. Le liquide filtré a été additionné de nouveau d'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, et la solution, après une nouvelle filtration, a été évaporée en consistance sirupeuse. Elle a laissé déposer des cristaux de créatine et d'un sel de baryte peu soluble qui a été obtenu sous forme de petites paillettes nacrées. Ce sel possédait une composition exprimée par la formule

$$\text{Ꞓ}^{13} H^{17} Ba^2 Az^5 \Theta^{14} + 8 H^2 \Theta.$$

600 harengs ont été traités de la même manière dans une seconde opération; on n'a pas obtenu une trace de ce sel de baryte. D'un autre côté, on a pu retirer de 100 orphies communes un sel de baryum cristallisé en écailles nacrées et qui renfermait

$$\text{Ꞓ}^{10} H^{13} Ba^2 Az^4 \Theta^{11}.$$

Sur la préparation des combinaisons de césium et de rubidium à l'état de pureté; par M. W. Heintz (1).

L'auteur emploie le procédé suivant pour séparer le césium et le rubidium du potassium. Il mêle la solution bouillante qui renferme les trois métaux avec une solution bouillante de chlorure de platine assez étendue pour qu'il ne se produise pas d'abord de précipité, mais que celui-ci se forme par le refroidissement. Ce précipité renferme alors, indépendamment d'une quantité notable de potassium, tout le césium et tout le rubidium contenus dans la liqueur. L'auteur a opéré sur le sel des eaux mères de Nauheim, avec lequel il a préparé, selon les indications de M. Bœttger, une solution contenant le césium et le rubidium.

Le précipité platinique a été réduit, à une douce chaleur, par l'hydrogène qu'on a fait arriver dans le creuset même où l'on chauffe le précipité.

Les chlorures qui restent ont été dissous dans l'eau, et la solution a été précipitée bouillante par une solution étendue et bouillante de chlorure de platine qu'on a ajouté à deux reprises en ayant soin de séparer, sur un filtre chauffé à la vapeur, le premier précipité du second. Ce dernier ayant été recueilli à son tour sur un filtre chauffé à la vapeur, on a laissé refroidir les eaux mères. Il s'est formé un troisième précipité; celui-ci renfermait beaucoup de potassium, pas de césium et de rubidium. Le premier précipité, au contraire, renfermait très-peu de potassium, beaucoup de césium et une certaine quantité de rubidium. Le second renfermait une quantité plus notable de potassium et de rubidium, mais moins de césium. Ces précipités ont été réduits par l'hydrogène, et les solutions bouillantes des chlorures ont été précipitées de nouveau par le chlorure de platine. On a eu soin d'employer une quantité de ce chlorure renfermant un peu moins de platine que la quantité contenue dans les précipités. Après avoir fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, on l'a filtrée bouillante et on a lavé le précipité sur un filtre chauffé à la vapeur.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 129 (nouvelle série, t. LVIII); mai 1865.

En répétant cette série d'opérations, on a obtenu des précipités exempts de potassium, et l'on peut, en multipliant ces précipitations fractionnées, obtenir finalement du chloroplatinate de césium exempt de chloroplatinate de rubidium. Toutefois, l'auteur ne conseille pas de pousser les précipitations fractionnées jusqu'à ce point. Pour séparer le rubidium du césium, il emploie le procédé décrit par M. Bunsen en le modifiant légèrement.

Ayant observé que le tartrate acide de rubidium exige pour se dissoudre au moins huit fois plus d'eau que le tartrate acide de césium, il conseille d'évaporer à siccité les eaux mères séparées du premier de ces sels, et de reprendre le résidu par une petite quantité d'eau froide. On dissout ainsi le sel de césium avec une certaine quantité de sel de rubidium. On évapore de nouveau et on expose le résidu à l'air humide sur un entonnoir, comme le recommande M. Bunsen.

Recherches sur le sucre et les corps saccharoïdes;
par M. L. Carius (1).

I. *Sur les phycites.* — On sait par les belles recherches de l'auteur (2) que l'acide hypochloreux

$$ClH\Theta$$

peut se fixer directement sur les carbures d'hydrogène

$$\mathrm{C}^n H^{2n}$$

et sur d'autres corps non saturés. Dans ce nouveau Mémoire, M. Carius établit que le même acide peut se combiner directement avec certaines chlorhydrines, notamment avec l'épichlor-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 71 (nouvelle série, t. LVIII); avril 1865.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 112.

hydrine. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}}_{\text{Épichlorhydrine.}} + \underbrace{Cl\,H\Theta}_{\text{Acide hypochloreux.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4)^{iv}\\Cl^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^2\\H^2\end{matrix}}_{\text{Dichlorhydrine d'un alcool tétratomique.}}$$

L'acide hypochloreux n'agit qu'en solution assez concentrée sur l'épichlorhydrine, et la combinaison donne lieu à un dégagement de chaleur qu'il importe d'éviter en plongeant le vase dans l'eau froide.

Pour une quantité donnée d'épichlorhydrine, on emploie un excès d'acide hypochloreux s'élevant au quart en sus de la quantité indiquée par l'équation précédente. On ajoute l'épichlorhydrine par petites portions à l'acide hypochloreux, et on agite dans un flacon à l'abri de la lumière. Au bout de deux à trois heures, l'odeur de l'acide a presque entièrement disparu. On laisse alors reposer le liquide et on le sépare par décantation de l'oxychlorure de mercure ; on lave celui-ci à l'eau, et l'on dirige dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que l'excès d'acide hypochloreux soit détruit et que le mercure soit précipité. On sature ensuite le liquide par du sel marin, qui détermine la séparation d'une grande partie de la nouvelle chlorhydrine. Puis on agite le liquide aqueux avec de l'éther, on chasse l'éther par distillation au bain-marie. On purifie la chlorhydrine en y dirigeant un courant de gaz carbonique, d'abord à 100 degrés, puis à 160 ou 170 degrés. A cette dernière température le gaz entraîne une petite quantité de dichlorhydrine glycérique formée, en vertu d'une action secondaire, par la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine. Ce qui reste après ce traitement est la dichlorhydrine

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^2\\Cl^2\end{matrix}.$$

C'est un liquide épais à la température ordinaire, plus dense que l'eau et se décomposant au-dessus de 200 degrés. La potasse l'attaque facilement et la convertit en chlorure et en un alcool tétra-

tomique

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^2\\Cl^2\end{matrix} + 2\,KH\Theta = \left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2KCl.$$

Dichlorobromhydrine. — On peut prévoir la formation d'une trichlorhydrine par l'action de l'acide hypochloreux sur le glycide dichlorhydrique de M. Reboul

$$C^3H^4, Cl^2 + ClH\Theta = C^3H^4Cl^3\Theta.$$

Un procédé plus simple pour préparer une telle chlorhydrine à 1 atome d'oxygène consiste à traiter la dichlorhydrine ordinaire par le brome. Le corps

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl^2, Br\end{matrix}$$

se forme alors par substitution :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl^2\end{matrix}}_{\text{Dichlorhydrine.}} + Br^2 = HBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4)^{iv}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl^2, Br\end{matrix}}_{\text{Dichlorobromhydrine.}}$$

Il convient de mélanger la dichlorhydrine et le brome exactement dans les proportions indiquées par l'équation précédente, et de chauffer le mélange, dans des tubes scellés, à 120 degrés.

Le produit de la réaction, débarrassé d'acide bromhydrique, constitue un liquide assez mobile, dont la vapeur est très-irritante. A 160 degrés, il donne un abondant dégagement de gaz chlorhydrique et bromhydrique; une petite quantité distille, la plus grande partie se décompose. Il n'est pas insoluble dans l'eau, et s'y décompose lentement avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique. La potasse le convertit en un alcool tétratomique que l'auteur nomme *propyl-phycite :*

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl^2, Br\end{matrix} + 3KH\Theta = KBr + 2KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4}_{\text{Propyl-phycite.}}$$

Propyl-phycite. — Ce corps se forme par l'action des alcalis sur les deux composés précédents. Pour le préparer, on dissout l'une ou l'autre chlorhydrine dans trois fois son volume d'alcool, on étend avec 10 volumes d'eau et on ajoute peu à peu un excès d'hydrate de baryte délayé dans l'eau. On chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de la chlorhydrine ait disparu. Pour séparer l'alcool du chlorure de baryum, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, puis on neutralise la liqueur avec du carbonate de plomb dont on évite d'employer un excès. Après avoir filtré, on lave le précipité et on dirige de l'hydrogène sulfuré à travers la liqueur pour précipiter le plomb dissous. Enfin on fait digérer la liqueur avec une petite quantité de carbonate d'argent, pour précipiter le chlore, et l'on fait agir de nouveau l'hydrogène sulfuré afin de séparer des traces d'argent. On obtient ainsi une solution, ordinairement incolore, du nouvel alcool. Dans le cas où elle serait colorée, on la traiterait par le charbon animal; puis on évapore à siccité au bain-marie. Il reste un résidu solide, incolore, amorphe, qui constitue le nouvel alcool.

Lorsque la chlorhydrine tétratomique qui avait été employée pour sa préparation renferme de la chlorhydrine glycérique, l'alcool tétratomique renferme lui-même de la glycérine. Pour l'en débarrasser on précipite la solution par le sous-acétate de plomb, on lave le précipité plombique

$$\left.\begin{matrix} \text{Є}^3\text{H}^4 \\ \text{H}^2\text{Pb}^2 \end{matrix}\right\} \text{Θ}^4$$

avec une petite quantité d'eau, et on en sépare ensuite le plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'alcool tétratomique reste en solution. A l'état de pureté, il constitue une masse solide, molle, incolore, amorphe. Exposé à l'air, il attire rapidement l'humidité et forme une liqueur visqueuse. Il se dissout aisément dans l'alcool. Il possède une saveur sucrée. Il supporte sans se décomposer une température de 150 degrés. On peut même le volatiliser en partie lorsqu'on le chauffe avec précaution; mais la plus grande partie se décompose.

D'après son mode de formation, le corps dont il s'agit est

caractérisé comme alcool tétratomique. D'après sa composition il serait l'homologue de la phycite ou de l'érythrite :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4.}_{\text{Propyl-phycite.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^6 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4.}_{\text{Phycite.}}$$

La propyl-phycite empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par les alcalis : il se forme une liqueur bleue qui n'est point réduite par l'ébullition. Elle réduit le nitrate d'argent à l'ébullition, et le nitrate d'argent ammoniacal à froid. L'acide azotique étendu l'oxyde en formant un nouvel acide :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4}_{\text{Propyl-phycite.}} + \Theta^2 = H^2\Theta + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^2\Theta \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4.}_{\text{Acide propyl-phycitique.}}$$

Lorsque l'oxydation est plus énergique, il se forme de l'acide oxalique.

La propyl-phycite renferme 4 atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux ou des radicaux organiques. Ce remplacement est plus facile pour 2 atomes d'hydrogène que pour les deux autres.

En solution concentrée, la propyl-phycite dissout les hydrates de chaux, de baryte, l'oxyde et même le carbonate de plomb, en formant des liqueurs incolores. La solution argentique est bientôt réduite en déposant de l'argent. Les solutions calcique, barytique, plombique donnent avec l'alcool de volumineux précipités. L'acétate de plomb basique et le nitrate d'argent ammoniacal forment des précipités volumineux dans la solution de la propyl-phycite. Le précipité plombique renferme

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^2Pb^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4.$$

La propyl-phycite se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique. Il se forme un acide sulfo-conjugué. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution concentrée de propyl-phycite

dans de l'acide azotique fumant, en ayant soin d'agiter et de refroidir ce dernier, il se forme un dérivé mononitré

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^3(AzO^2) \end{matrix}\right\} O^4.$$

Ce dernier se précipite sous forme d'un liquide visqueux incolore, lorsqu'on verse la solution dans plusieurs fois son volume d'eau froide. Il se liquéfie à 100 degrés et distille en grande partie lorsqu'on le chauffe avec précaution. Chauffé brusqnement, il se décompose, mais sans explosion. Lorsqu'on le chauffe longtemps avec l'eau, il dégage des vapeurs nitreuses et se convertit en un acide identique avec celui qui se forme par l'oxydation de la propyl-phycite par l'acide azotique. En solution alcoolique, le composé nitré est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, avec formation de chlorure d'ammonium et de propyl-phycite.

Éthers acétiques de la propyl-phycite. — On obtient de la propyl-phycite diacétique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^2(C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

en chauffant pendant plusieurs jours à 100 degrés de la propyl-phycite anhydre avec de l'acide acétique. Ce diacétate se convertit en tétracétate

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^3O)^4 \end{matrix}\right\} O^4$$

lorsqu'on le chauffe de nouveau avec de l'acide acétique à 150 degrés. On obtient le diacétate à l'état de pureté en chauffant la dichlorhydrine

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}$$

avec de l'acétate de soude et un égal volume d'acide acétique cristallisable. C'est un liquide épais, soluble dans l'eau et capable de la dissoudre lui-même. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se vaporise, mais on ne peut le distiller. Il est doué d'une saveur amère.

La solution de baryte le dédouble à 100 degrés en acétate de baryte et en propyl-phycite.

Propyl-phycite triéthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H(C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\} \Theta^4.$$

— On obtient cet éther en faisant réagir la dichlorobromhydrine

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ Cl^2, Br \end{matrix}$$

sur une solution alcoolique étendue d'éthylate de sodium. Il se forme encore plus facilement lorsqu'on chauffe cette dichlorobromhydrine avec de l'alcool à 150 degrés. Du chlorure et du bromure d'éthyle, de l'éther et de l'eau, prennent naissance en même temps. Convenablement purifiée, la propyl-phycite triéthylique constitue un liquide incolore, doué d'une odeur faible, bouillant de 192°,8 à 193°,8 (corrigé) sous une pression de 0m,7583. Elle est plus dense que l'eau. Sa densité de vapeur a été trouvée de 6,79. (Densité calculée = 6,65.)

Traité par le sodium, cet éther laisse dégager de l'hydrogène et il se forme une masse liquide à chaud et presque incolore qui constitue la combinaison sodée

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^5)^3Na \end{matrix}\right\} \Theta^4.$$

Traité par l'iodure d'éthyle, ce composé donne de l'iodure de sodium et de la *propyl-phycite tétréthylique*

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^5)^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4.$$

Ce dernier corps est un liquide assez fluide, incolore. Il bout entre 150 et 160 degrés. Lorsqu'on chauffe la propyl-phycite triéthylique pendant quelques heures à 150 degrés avec trois fois son volume d'acide acétique, on lui enlève un groupe éthylique sous forme d'acétate, et l'on obtient la propyl-phycite diéthyl-

diacétique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

C'est un liquide épais, incolore, bouillant vers 210 degrés.

Acide propyl-phycitique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2O \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4.$$

— Cet acide se forme par l'oxydation de la propyl-phycite au moyen de l'acide azotique. Pour le préparer, on dissout la propyl-phycite dans une quantité suffisante d'acide azotique d'une densité de 1,2, préalablement étendu de son volume d'eau. On chauffe, et, lorsque la réaction s'est calmée, on évapore le liquide acide au bain-marie, on dissout le résidu dans l'eau et on l'évapore de nouveau jusqu'à ce que l'acide azotique soit entièrement chassé. On dissout la masse dans l'eau, on neutralise par le carbonate de baryte, on filtre pour séparer l'oxalate, puis on réduit la liqueur à un petit volume par l'évaporation et on la précipite par l'alcool. Le précipité est le sel de baryum du nouvel acide. On en sépare celui-ci par l'acide sulfurique.

L'acide propyl-phycitique est une masse incolore, amorphe, très-acide, qui tombe en déliquescence à l'air. Il est tétratomique et monobasique. Les sels de calcium, de baryum, de cuivre renferment

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2O \\ MeH^3 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Ils sont solubles dans l'eau; ceux de plomb et d'argent y sont insolubles. Lorsqu'on verse du sous-acétate de plomb dans une solution de propyl-phycitate du baryum, on obtient un sel diplombique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2O \\ Pb^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

sous forme d'un précipité blanc amorphe.

Sur quelques dérivés de l'acétone et sur la transformation de ce corps en allylène; par MM. G. Borsche et R. Fittig (1).

Dichloracétone. — Pour la préparer, on dirige à travers l'acétone un courant de chlore, à froid, jusqu'à ce que le liquide se colore en jaune verdâtre, et l'on fait bouillir ensuite le liquide pendant quelques heures dans un réfrigérant de Liebig, dirigé en haut, pour chasser l'acide chlorhydrique. On purifie ensuite le produit brut par plusieurs distillations fractionnées. La dichloracétone bout à 120 degrés. Elle possède une odeur éthérée agréable. L'odeur si irritante que tous les chimistes ont observée est due à une impureté. La dichloracétone est attaquée par une ébullition prolongée par le perchlorure de phosphore. Il se forme de l'oxychlorure et un chlorure

$$C^3H^4Cl^4,$$

que les auteurs nomment *dichlorure de dichloracétone* :

$$C^3H^4Cl^2O + PCl^5 = C^3H^4Cl^4 + PhCl^3O.$$

C'est une huile incolore douée d'une odeur particulière, point désagréable. Il bout à 153 degrés. Sa densité à 13 degrés est égale à 1,47. Il ne répand pas de fumées et brûle avec une flamme fortement fuligineuse.

Il est isomérique avec le dichlorure de propylène dichloré, qui bout, d'après M. Cahours, de 195 à 200 degrés.

Dans la préparation du dichlorure de dichloracétone, on obtient comme produit accessoire un liquide bouillant à 194 degrés et qui constitue le *dichlorure de trichloracétone*

$$C^3H^2Cl^5.$$

Il se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone trichlorée, mélangée, en petite quantité, à l'acétone bichlorée.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 111 (nouvelle série, t. LVII); janvier 1865.

Lorsqu'on introduit des fragments de potasse dans une solution alcoolique de dichlorure de dichloracétone, il se manifeste une vive réaction. Le dichlorure perd les éléments de HCl et se convertit en $C^3H^3Cl^3$, identique ou isomérique avec le propylène trichloré. Les auteurs nomment ce corps *isotrichloropropylène*. C'est un liquide doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 115 degrés, d'une densité de 1,387 à 14 degrés.

Le dichlorure de trichloracétone se dédouble par l'action de la potasse alcoolique en HCl et en

$$C^3H^2Cl^4,$$

identique ou isomérique avec le propylène tétrachloré. Ce corps bout à 165 degrés.

Le dichlorure de dichloracétone est énergiquement attaqué par le sodium lorsqu'on chauffe. Une fois commencée, la réaction ne peut plus être modérée et l'expérience se termine par une explosion. Pour éviter cette action violente, on mélange le dichlorure avec quatre fois son volume de carbures d'hydrogène provenant du goudron de houille, bouillant au-dessus de 100 degrés, et distillés sur du sodium. Lorsqu'on chauffe ce mélange avec du sodium, il se dégage un gaz qui donne dans le chlorure cuivreux ammoniacal le précipité jaune caractéristique de l'allylène et qui possède les autres propriétés de ce gaz. Il se combine avec le brome pour former un dibromure

$$C^3H^4Br^2,$$

liquide incolore bouillant de 130 à 131 degrés, et d'une densité de 2,00 à 15 degrés. Ce dibromure peut se combiner directement avec le brome, à l'abri de la lumière, et forme un tétrabromure

$$C^3H^4, Br^4$$

qui constitue un liquide incolore.

Recherches sur les acides de la série acrylique; par MM. Frankland et Duppa (1).

Transformation des acides de la série lactique en acides de la série acrylique. — Lorsqu'on fait réagir le trichlorure de phosphore sur le leucate ou diéthoxalate d'éthyle, on remarque un dégagement énergique d'acide chlorhydrique, mais la réaction n'est terminée que lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps le mélange. Dès que le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on distille à siccité et on ajoute de l'eau, avec précaution, au produit de la distillation. Il se sépare alors une couche d'un liquide éthéré. Après avoir été lavé à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de soude, ce liquide bout de 162 à 168 degrés centigrades. Il constitue l'éther de l'acide éthylcrotonique, c'est-à-dire d'un acide crotonique dans lequel 1 atome d'hydrogène serait remplacé par de l'éthyle

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Acide crotonique.}} \ (2) \qquad \underbrace{C^4H^5(C^2H^5)O^2}_{\text{Acide éthylcrotonique.}}$$

Ce corps prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{3\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ OH \end{matrix}\right. \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ O, C^2H^5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Diéthyloxalate} \\ \text{éthylique.}}} + PhCl^3 = \underbrace{3\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^{4\prime\prime} \end{matrix}\right. \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ O, C^2H^5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Éthylcrotonate} \\ \text{éthylique.}}} + \underbrace{Ph\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Acide} \\ \text{phosphoreux.}}} + 3HCl$$

L'éthylcrotonate éthylique est un liquide incolore, transparent, mobile, qui possède une saveur brûlante et une odeur pénétrante rappelant à la fois celle de la menthe poivrée et celle des champignons. Il est presque insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther le

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. III, p. 133; juin 1865.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

dissolvent en toutes proportions. Sa densité est de 0,9203 à 13 degrés. Il ne s'oxyde pas à l'air et n'est pas décomposé par l'eau. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,83; le chiffre théorique est de 4,9.

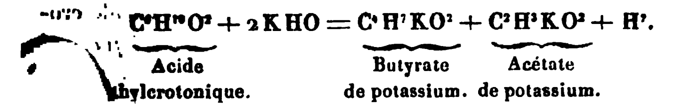
La potasse alcoolique le dédouble en alcool et en éthylcrotonate de potassium. Celui-ci ayant été distillé avec de l'acide sulfurique, l'acide éthylcrotonique a passé sous forme d'un liquide qui s'est pris par le refroidissement en une masse de magnifiques cristaux. La composition de cet acide est exprimée par la formule

$$C^6H^{10}O^2 = C^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ (C^2H^4)'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Il fond à 39°,5 et cristallise aisément par le refroidissement en prismes quadrilatères larges et brillants. Il possède une odeur particulière qui rappelle à la fois celle de l'acide benzoïque et celle de l'acide hippurique.

Il se sublime à des températures peu élevées. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais peu soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse rougit énergiquement le tournesol. Ses sels se distinguent par la facilité avec laquelle ils deviennent basiques, lorsqu'on évapore leurs solutions. Les sels de potassium, de sodium, de baryum offrent une apparence savonneuse, surtout les deux premiers qui se séparent de leurs solutions concentrées et flottent à la surface. Les sels d'argent, de cuivre et de plomb sont peu solubles dans l'eau.

Chauffé avec un excès d'hydrate de potasse à 180 degrés, l'acide éthylcrotonique se dédouble en acide butyrique et en acide acétique avec dégagement d'hydrogène :



$$\underbrace{C^6H^{10}O^2}_{\text{Acide éthylcrotonique.}} + 2KHO = \underbrace{C^4H^7KO^2}_{\text{Butyrate de potassium.}} + \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{Acétate de potassium.}} + H^2.$$

...le pyrotérébique, isomérique avec l'acide éthylcrotonique,

éprouve le même dédoublement sous l'influence de la potasse.

Action du trichlorure de phosphore sur l'éthométhoxalate éthylique. — Cette action est semblable à celle qui vient d'être décrite et donne naissance à un liquide éthéré bouillant à 156 degrés. C'est le méthylcrotonate d'éthyle $C^5H^7(C^2H^5)O^2$. Il possède une odeur insupportable et très-persistante de champignons.

La potasse alcoolique le dédouble en alcool méthylique et en méthylcrotonate. Celui-ci, distillé avec un excès d'acide sulfurique étendu, donne de l'acide méthylcrotonique

$$C^5H^8O^2 = C^2\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ (C^2H^4)'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Cet acide fond à 62 degrés et cristallise par le refroidissement en magnifiques aiguilles. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide éthylcrotonique. Chauffé avec un excès de potasse, il se dédouble en acide propionique et en acide acétique, en vertu d'une réaction tout à fait semblable à celle qu'éprouve l'acide éthylcrotonique dans les mêmes circonstances.

Action du trichlorure de phosphore sur le diméthoxalate éthylique (1). — Le diméthoxalate d'éthyle est attaqué par le trichlorure de phosphore comme ses homologues; seulement, pour compléter la réaction, il est nécessaire de chauffer le mélange pendant quelques heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant de Liebig, dirigé en haut. Isolé et purifié, cet éther constitue un liquide incolore, transparent, très-mobile, possédant l'odeur nauséeuse des champignons pourris. Cette odeur devient plus prononcée, à mesure que le poids atomique de ces éthers s'abaisse. Ce corps possède la composition du crotonate d'éthyle. Mais il est isomérique et non identique avec ce dernier. Il renferme en effet, non de l'acide crotonique, mais un isomère de cet acide, l'acide *méthacrylique*, qui est de l'acide acrylique dans lequel 1 atome d'hydrogène est rem-

---

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 486.

placé par un groupe méthyle :

$$C^2\begin{cases} H \\ (CH^2)'' \\ \hline O \\ OH \end{cases} \qquad C^2\begin{cases} CH^3 \\ (CH^2)'' \\ \hline O \\ OH \end{cases}$$

Acide acrylique. — Acide méthacrylique.

L'acide méthacrylique est une huile incolore, qui ne se solidifie pas à zéro, et qui possède une odeur faible analogue à celle de l'acide pyrogallique. Il est fortement acide et ses sels montrent la même tendance que ses homologues, à perdre de l'acide par l'évaporation de leur solution.

L'hydrate de potasse dédouble l'acide méthacrylique à une température élevée en formiate et en propionate de potasse avec dégagement d'hydrogène :

$$C^2\begin{cases} CH^3 \\ (CH^2)'' \\ \hline O \\ OH \end{cases} + 2KHO = C^2\begin{cases} CH^3 \\ H^2 \\ \hline OK \\ O \end{cases} + C\begin{cases} H \\ O \\ OK \end{cases}$$

Acide méthacrylique. — Propionate de potassium. — Formiate de potassium.

Il est à remarquer seulement que l'acide formique ne peut pas demeurer en présence d'un excès de potasse qui le transforme en acide oxalique, avec dégagement d'hydrogène.

Cette réaction prouve l'isomérie de l'acide méthacrylique et de l'acide crotonique : en effet, ce dernier acide ne donne que de l'acide acétique.

Action du trichlorure de phosphore sur le lactate éthylique. — Le lactate d'éthyle est attaqué par le trichlorure de phosphore comme tous les éthers de la série lactique. L'action est même plus énergique que dans les cas précédents : il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique; mais la réaction est différente en ce sens

qu'il ne se forme plus un éther de la série acrylique (de l'acrylate d'éthyle), mais bien de l'éther chloropropionique $C^3H^4Cl(C^2H^5)O^2$.

L'équation suivante explique la formation de ce produit sans cependant rendre compte du dégagement d'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{3C^2\left\{\begin{array}{l} O \\ CH^3 \\ OH \\ \hline O \\ OC^2H^5 \end{array}\right.}_{\text{Lactate éthylique.}} + PhCl^3 = \underbrace{3C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ CH^3 \\ Cl \\ \hline O \\ OC^2H^5 \end{array}\right.}_{\text{Chloro-propionate éthylique.}} + \underbrace{Ph\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array}\right.}_{\text{Acide phosphoreux.}}$$

Les auteurs font remarquer que l'anhydride phosphorique paraît déshydrater les éthers de la série lactique, comme le fait le trichlorure de phosphore. Ainsi le diéthoxalate éthylique est converti en éthylcrotonate.

En terminant, les auteurs développent des considérations théoriques pleines d'intérêt sur les relations qui existent entre les acides de la série acrylique, naturels ou artificiels, et, d'autre part, entre les acides de la série acrylique et ceux de la série lactique, entre les acides de la série acrylique et ceux de la série acétique, etc. Dans l'impossibilité où nous sommes de les suivre sur ce terrain, nous nous bornons à transcrire les formules rationnelles par lesquelles ils expriment la composition des acides de la série acrylique :

Acide acrylique . . . . . $C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ (CH^2)'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$

Acide méthacrylique. . $C^2\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ (CH^2)'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$ Acide crotonique. . $C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ (C^2H^4)'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$

Ac. méthylcrotonique. $C^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ (C^2H^4)'' \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$ Acide angélique.. $C^2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ (C^3H^6)'' \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$

Acide éthylcrotonique. $C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ (C^2H^4)'' \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$ Ac. pyrotérébique. $C^2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ (C^4H^8)'' \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$

Acide oléique.... $C^2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ (C^{16}H^{32})'' \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$

Sur une nouvelle méthode de préparer l'oxygène;
par M. Th. Fleitmann (1).

Cette méthode consiste à chauffer une solution concentrée de chlorure de chaux avec une très-petite quantité de peroxyde de cobalt, récemment préparé et encore humide. On emploie une solution saturée de chlorure de chaux. L'hypochlorite de chaux se décompose entièrement, dans ces circonstances, en chlorure de calcium et en oxygène, sans formation de chlorate. Le dégagement d'oxygène s'accomplit régulièrement à une température de 70 à 80 degrés, et dès que le liquide a été porté à cette température, la réaction continue d'elle-même.

Le rôle que joue le peroxyde de cobalt, dans cette décomposition, est sans doute analogue à celui du bioxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique. Le peroxyde fixe d'abord de l'oxygène pour passer à un degré d'oxydation supérieur, et celui-ci, en perdant de l'oxygène, redevient peroxyde. Une petite quantité de ce corps, subissant une série d'oxydations et de désoxy-

---

Chemie und Pharmacie, t. CXXXIV, p. 69 (nouvelle série, 1865.

dations successives, suffit donc pour provoquer la décomposition de la masse entière de l'hypochlorite de chaux.

La réaction s'accomplit en deux phases exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{\mathrm{Co^2O^3}}_{\substack{\text{Peroxyde}\\ \text{de cobalt.}}} + \underbrace{\mathrm{OCaCl}}_{\substack{\text{Hypochlorite}\\ \text{de calcium.}}} = \underbrace{\mathrm{Co^2O^3,O}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{cobaltique (?).}}} + \mathrm{CaCl}$$

$$\underbrace{\mathrm{Co^2O^3,\overset{+}{O}}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{cobaltique.}}} + \underbrace{\mathrm{\overset{-}{O}CaCl}}_{\substack{\text{Hypochlorite}\\ \text{de calcium.}}} = \underbrace{\mathrm{\overset{+}{O}\overset{-}{O}}}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{\mathrm{CaCl}}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de calcium.}}} + \underbrace{\mathrm{Co^2O^3}}_{\substack{\text{Peroxyde}\\ \text{de cobalt.}}}$$

par

SO

E

rbe N



TABLE DES MATIÈRES.

TOME V. (4e SÉRIE.)

PLANCHES.

ERRATUM.

Page 239, ligne 3 en remontant, *au lieu de* pendant les tonneaux, *lisez* dans les tonneaux.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME CINQUIÈME. (4e SÉRIE.)

ve

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.





